OF 1915

Lsz
9 000004 122464

ANALELE UNIVERSITATII BUCURESTI

FIZICĂ

ANUL XXVI 1977

FIZICĂ

COMITETUL DE REDACŢIE

Redactor responsabil: Prof. dr. doc. *Gheorghe Brătescu*
Redactor responsabil adj.: Prof. dr. *Ion Petrea*
Membrii: Prof. dr. doc. *Vasile Mihu*
Conf. dr. *Constantin Vrejoiu*
Conf. dr. *Dumitru Ciobotaru*
Conf. dr. *Grecu Voicu*
Secretar de redacţie: lector dr. *Ion Licea*

REDACŢIA
TIPOGRAFIA UNIVERSITĂŢII BUCUREŞTI
Şoseaua Panduri nr. 90
Telefon 31.40.00/132

OF 1915

ANALELE UNIVERSITĂȚII BUCUREȘTI

1989

BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM * Országos Műszaki Információs Központ és Könyvtár 2001

FIZICĂ

SUMAR • SOMMAIRE •

G. G. BRĂTESCU, T. TUDOR : The Differential Equations of the Different Frequencies Coherence Propagation 3

G. G. BRĂTESCU, ELENA ZAMFIR, ANCA BELDICEANU, ADINA BUHAI, BERTA DINU, ZINCA MARIȘ : Les caractéristiques optiques des films diélectriques déposés et la couche de polissage du verre support . 9

G. G. BRĂTESCU, ZINCA MARIȘ : Observation of Phase Objects by Hilbert Transform by Using a Diffraction Grating with Three Slits in a ,,Ruling Jump'' 17

D. CIOBOTARU, V. N. POPESCU : MHD Generator 23

N. GHERBANOVSCHI, C. STĂNCIULESCU : Resonateurs électromagnétiques de haute frequence avec du plasma froid et fonctionement sous le regime $\omega_p \gg \omega$ 27

A. V. GROSSU : The Study of the Electron Velocity Distribution Function by a Pulse Technique 33

I. C. PETREA, L. GEORGESCU : A Look at Polymeric Mesomorphism 37

L. GEORGESCU, I. C. PETREA : The Dynamic Study of the Macromolecular Systems on the Basis of Glauber's Theory 41

CLEOPATRA GHERBANOVSCHI : Determinarea unor parametri fizici ai amestecului binar lichid de acid acetic — dimetilsulfoxid 47

I. LICEA, V. RUXANDRA, I. SECĂREANU : On the Temperature Dependence of the Electrical Conductivity of Semiconducting Organic Liquids Belonging to Alcohols Class 53

V. GHEORGHE, LAURA ŢUGULEA, ELIZA VASILE Proprietăţi optice şi electrice ale clorofilelor 59

O. G. DULIU, E. A. PREOTEASA : EPR Investigations of CU(II) Complexes with Catecholamines and Related Compounds 67

N. FLOREA : Instalaţie cu laser He-Ne pentru măsurarea vitezei de propagare a ultrasunetelor în lichide 73

D. BORŞAN, ŞT. LEVAI : Relaxarea magnetică nucleară în soluţii apoase de neelectroliţi 77

V. N. DIMA : Les fonctions radiales de distributions et les nombres moyens de coordination des liquides (pentane et hexane) 83

I. DIMA, I. SECĂREANU, I. LICEA: Fotocelule pe bază de straturi subţiri de CdS 89

V. RUXANDRA, I. LICEA N. BĂLTĂŢEANU : Structural and Electrophysical Properties of Polycrystalline Semiconducting CdS and CdSe Thin Films 97

O. G. DULIU, Computer Calculation of Spin Hamiltonian Parameters : Fine Structure. 105

T. APA, MARIANA GAVRILAŞ : Calcul preliminar al efectului sarcinii spaţiale asupra amplitudinii impulsurilor pentru contori proporţionali 109

MARIANA GAVRILAŞ : Formarea şi utilizarea fişierelor de date în fizica particulelor elementare. Programele MSICE şi MSUMX 115

ST. LASCU, VALERIA HORHOIANU : On the Temperature of the Air Recorded at the Meteo-Stations in Bucharest 121

BME KÖZPONTI KÖNYVTÁRA
F
8482
FOLYÓIRAT OSZTÁLY

Budapesti Műszaki Egyetem
Központi Könyvtára
Folyóiratok
961/1978

BUDAPESTI MŰSZAKI EGYETEM KÖZPONTI KÖNYVTÁRA
1848

ANALELE UNIVERSITĂŢII BUCUREŞTI, FIZICĂ, XXVI, 1977, pag. 3—8

THE DIFFERENTIAL EQUATIONS OF THE DIFFERENT FREQUENCIES COHERENCE PROPAGATION

G. G. BRĂTESCU and **T. TUDOR**
Faculty of Physics, University of Bucharest*

ABSTRACT: The two order differential equations are discussed and the fourth order equation is deduced for the propagation of the generalized mutual coherence function.. The propagation of different frequencies follows a hyperbolic kind equation. The propagation of observables in an optical field of different frequencies is undulatory as well as that of the substratum magnitudes.

1. Introduction

In a previous paper [1] we showed that the generalized mutual coherence function,

$$\Gamma_{12}(\sigma, \tau) = < \mathrm{V}\left(t + \frac{\tau}{2}\right) \cdot V_2^{x}\left(t - \frac{\tau}{2}\right) e^{2\pi i \sigma t} > \tag{1}$$

follows a wave kind propagation which is described by the two order differential equations :

$$\Delta_1 \Gamma = \frac{1}{c^2}\left[\frac{\partial^2 \Gamma}{\partial \tau^2} - i\,2\pi\sigma \frac{\partial \Gamma}{\partial \tau} - \pi^2 \sigma^2 \Gamma\right] \tag{2}$$

$$\Delta_2 \Gamma = \frac{1}{c^2}\left[\frac{\partial^2 \Gamma}{\partial \tau^2} + i\,2\pi\sigma \frac{\partial \Gamma}{\partial \tau} - \pi^2 \sigma^2\right] \tag{3}$$

In the following lines we shall discuss the two order equations and deduce the fourth order equation of this propagation.

The generalized mutual coherence function (1) was introduced by Fischer [2] in order to describe the coherence in optical fields of different frequencies. Wolf mutual coherence function [3]

$$\Gamma_{12}(\tau) = < \mathrm{V}_1\left(t + \frac{\tau}{2}\right) \cdot V_2^{x}\left(\mathrm{t} - \frac{\tau}{2}\right) > \tag{4}$$

cannot indicate the existence of a correlation between two radiations of different frequencies although such a correlation may exist, the different frequencies can be coherent. For instance, in a Michelson interferometer, when one of the mirrors is moving, the wave reflected on this mirror suffers a Doppler translation on frequency scale in respect to that reflected on the fixed mirror; the two waves remain nevertheless coherent, and the coherence is shown by the occurence of interference fringes — moving fringes this time. This is only an example, maybe the most classical. Optical fields of different frequencies are often met in optics. The filed of a mode-locking lasser [4], [5] is such a field; the axial modes coupled each other forming a comb spectrum of coherent frequencies. Different frequencies are also obtained by light modulation [6]: the modulation bands are coherent each other as well as with the incident radiation on the modulator. In a lasser-Doppler-velocimeter different frequencies which are coherent each other interfere.

---

* National Center of Physics, P.O.Box, 5211, Măgurele — Bucharest

In all these cases [1] Wolf function is inoperative for describing the correlation. Wolf equation of coherence propagation

$$\Delta_1 \Gamma = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \Gamma}{\partial \tau^2} \tag{5}$$

$$\Delta_2 \Gamma = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \Gamma}{\partial \tau^2} \tag{6}$$

cannot also include these cases. The coherence of optical fields with different frequencies is described by (1) Fischer function, and the propagation of these fields — in terms of observable magnitudes — by the corresponding equations (2) and (3)

2. Two order equations

The kind of propagation of observable magnitudes — the correlation functions (4) and (1) and their various particular forms, among which the intensity $I_1 = \Gamma_{11}(0)$ — is determined by the manner in which the substatum magnitudes, the complex analytical signal V(t) and the spectral density of complex amplitude, v(ν) are propagated. These two magnitudes are essentially a pair of Fourier transforms [3]:

$$V_T(t) = \int_{-\infty}^{\infty} v_T(\nu) \cdot e^{-2\pi i \nu t} \, d\nu \tag{7}$$

The local form of the substratum magnitudes propagation is the wave equation for the complex analytical signal associated to the perturbation,

$$\Delta V_T = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 V_T}{\partial t^2} \tag{8}$$

and a Helmholtz equation [3] for the spectral density of complex amplitude:

$$\Delta v_T + \left(\frac{2\pi\nu}{c} \right)^2 v_T = 0 \tag{9}$$

The generalized mutual coherence function (as well as Wolf function) can be expressed both on the basis of the complex analytical signal (1) and on the basis of its spectral density [2] [1]:

$$\Gamma_{12}(\sigma,\tau)=\int_{-\infty}^{\infty}\lim_{T\to\infty}\frac{v_{1T}\left(\nu+\frac{\sigma}{2}\right)\cdot v_{2T}^{x}\left(\nu-\frac{\sigma}{2}\right)}{T}\cdot e^{-2\pi i\nu\tau}\,d\nu \qquad (10)$$

Beginning with this form of the coherence function, we shall analyse the way in which the substratum magnitude propagation, the equation (9) determined the propagation of the observable, namely Fischer function.

Applying in (10) the Laplaceian in respect to the first point coordinates and using (9) we shall obtain successively :

$$\Delta_1\Gamma_{12}(\sigma,\tau)=\lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_{-\infty}^{\infty}\left[\Delta_1 v_{1T}\left(\nu+\frac{\sigma}{2}\right)\right]\cdot v_{2T}^{x}\left(\nu-\frac{\sigma}{2}\right)\cdot e^{-2\pi i\nu\tau}\,d\nu=$$

$$=-\left(\frac{2\pi}{c}\right)^2\cdot\lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_{-\infty}^{\infty}\left(\nu+\frac{\sigma}{2}\right)^2\cdot v_{1T}\left(\nu+\frac{\sigma}{2}\right)\cdot v_{2T}^{x}\left(\nu-\frac{\sigma}{2}\right)\cdot e^{-2\pi i\nu\tau}d\nu=$$

$$=-\left(\frac{2\pi}{c}\right)^2\cdot\lim_{T\leftarrow\infty}\frac{1}{T}\int_{-\infty}^{\infty}\nu^2\cdot v_{1T}\left(\nu+\frac{\sigma}{2}\right)\cdot v_{2T}^{x}\left(\nu-\frac{\sigma}{2}\right)\cdot e^{-2\pi i\nu\tau}d\nu\,-$$

$$-\left(\frac{2\pi}{c}\right)^2\cdot\sigma\lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_{-\infty}^{\infty}\nu\cdot v_{1T}\left(\upsilon+\frac{\sigma}{2}\right)\cdot v_{2T}^{x}\left(\nu-\frac{\sigma}{2}\right)\cdot e^{-2\pi i\nu\tau}d\nu\,-$$

$$-\left(\frac{2\pi}{c}\right)^2\frac{\sigma^2}{4}\lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_{-\infty}^{\infty}\cdot v_{1T}\left(\nu+\frac{\sigma}{2}\right)\cdot v_{2T}^{x}\left(\nu-\frac{\sigma}{2}\right)\cdot e^{-2\pi i\nu\tau}\,d\nu \qquad (11)$$

On the other hand :

$$\frac{\partial\Gamma}{\partial\tau}=-2\pi i\lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_{-\infty}^{\infty}\nu\cdot v_{1T}\left(\nu+\frac{\sigma}{2}\right)\cdot v_{2T}^{x}\left(\nu-\frac{\sigma}{2}\right)\cdot e^{-2\pi i\nu\tau}\,d\nu \qquad (12)$$

$$\frac{\partial^2\Gamma}{\partial\tau^2}=-(2\pi)^2\lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_{-\infty}^{\infty}\nu^2\cdot v_{1T}\left(\nu+\frac{\sigma}{2}\right)\cdot v_{2T}^{x}\left(\nu-\frac{\sigma}{2}\right)\cdot e^{-2\pi i\nu\tau}\,d\nu \qquad (13)$$

so that with (11), (12), (13) equation (3) is obtained. Similarly, applying in (10) the Laplaceian with respect to the second point coordinates, equation (3) is obtained.

This equation may be concentrated under the form :

$$\Delta_1 \Gamma = \frac{1}{c^2}\left[\frac{\partial}{\partial \tau} - i\,\pi\sigma\right]^2 \Gamma \tag{14}$$

$$\Delta_2 \Gamma = \frac{1}{c^2}\left[\frac{\partial}{\partial \tau} + i\,\pi\sigma\right]^2 \Gamma \tag{15}$$

They are natural generalizations of the (5) and (6) propagation equations determined by Wolf [3] for the usual („identical frequencies'') optical fields, and statisfy the correspondence to the latter ones, for $\sigma = 0$.

The two order differential equations (2) and (3), which governs the propagation of the generalized mutual coherence function $\Gamma_{12}(\sigma, \tau)$ are equations of hyperbolic kind, like the equations (5) and (6) determined by Wolf for the $\Gamma_{12}(\tau)$ function propagation. Thus, the observable $\Gamma_{12}(\sigma, \tau)$ propagation in an optical field of different frequencies is an undulatory one, like the propagation of the observable $\Gamma_{12}(\tau)$, in an usual optical field. Generally, the observables are undulatorily propagated like the substratum magnitudes.

The real and imaginary parts $\Gamma_{12}^{(r)}(\sigma, \tau)$, $\Gamma_{12}^{(i)}(\sigma, \tau)$ of Fischer cohe. rence function, satisfy two systems of real hyperbolic kind equations Really, replacing

$$\Gamma_{12}(\sigma, \tau) = \Gamma_{12}^{(r)}(\sigma, \tau) + i\,\Gamma_{12}^{(i)}(\sigma, \tau) \tag{16}$$

in (2) (and (3), it is obtained :

$$\begin{aligned} \Delta_1 \Gamma^{(r)} &= \frac{1}{c^2}\left[\frac{\partial^2 \Gamma^{(r)}}{\partial \tau^2} + 2\pi\sigma \frac{\partial \Gamma^{(i)}}{\partial \tau} - \pi^2\sigma^2 \Gamma^{(r)}\right] \\ \Delta_1 \Gamma^{(i)} &= \frac{1}{c^2}\left[\frac{\partial^2 \Gamma^{(i)}}{\partial \tau^2} - 2\pi\sigma \frac{\partial \Gamma^{(r)}}{\partial \tau} - \pi^2\sigma^2 \Gamma^{(i)}\right] \end{aligned} \tag{17}$$

and

$$\begin{aligned} \Delta_2 \Gamma^{(r)} &= \frac{1}{c^2}\left[\frac{\partial^2 \Gamma^{(r)}}{\partial \tau^2} - 2\pi\sigma \frac{\partial \Gamma^{(i)}}{\partial \tau} - \pi^2\sigma^2 \Gamma^{(r)}\right] \\ \Delta_2 \Gamma^{(i)} &= \frac{1}{c^2}\left[\frac{\partial^2 \Gamma^{(i)}}{\partial \tau^2} + 2\pi\sigma \frac{\partial \Gamma^{(r)}}{\partial \tau} - \pi^2\sigma^2 \Gamma^{(i)}\right] \end{aligned} \tag{18}$$

The real and imaginary parts of the coherence functions are coupled in each of these systems. The systems reveal a high degree of symetry. Among others, the symultaneous interchanging of the 1 ⟷ 2 and (r) ⟷(i) indexes, transforms the first one into the second one.

3. The fourth order equation.

Applying symultaneously to the spectral development (10) of the generalized coherence function, the Laplaceian operators in respect to the coordinates of both points,

$$\Delta_2\Delta_1\Gamma = \lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_{-\infty}^{\infty}\left[\Delta_1 v_{1T}\left(\nu+\frac{\sigma}{2}\right)\right]\cdot\left[\Delta_2 v_{2T}^{x}\left(\nu-\frac{\sigma}{2}\right)\right]\cdot e^{-2\pi i\nu\tau}d\nu$$

and considering (9), we obtain :

$$\Delta_2\Delta_1\Gamma = \left(\frac{2\pi}{c}\right)^4\lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_{-\infty}^{\infty}\left(\nu+\frac{\sigma}{2}\right)^2\cdot v_{1T}\left(\nu+\frac{\sigma}{2}\right)\left(\nu-\frac{\sigma}{2}\right)^2\cdot$$

$$\cdot v_{2T}^{x}\left(\nu-\frac{\sigma}{2}\right)\cdot e^{-2\pi i\nu\tau}\,d\nu =$$

$$=\left(\frac{2\pi}{c}\right)^4\lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_{-\infty}^{\infty}\nu^4\cdot v_{1T}\left(\nu+\frac{\sigma}{2}\right)\cdot v_{2T}^{x}\left(\nu-\frac{\sigma}{2}\right)\cdot e^{-2\pi i\nu\tau}\,d\nu -$$

$$-\left(\frac{2\pi}{c}\right)^4\cdot\frac{\sigma^2}{2}\lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_{-\infty}^{\infty}\nu^2\cdot v_{1T}\left(\nu+\frac{\sigma}{2}\right)\cdot v_{2T}^{x}\left(\nu-\frac{\sigma}{2}\right)\cdot e^{-2\pi i\nu\tau}d\nu +$$

$$+\left(\frac{2\pi}{c}\right)^4\frac{\sigma^4}{16}\lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_{-\infty}^{\infty}v_{1T}\left(\nu+\frac{\sigma}{2}\right)\cdot v_{2T}^{x}\left(\nu-\frac{\sigma}{2}\right)\cdot e^{-2\pi i\nu\tau}\,d\nu \tag{19}$$

From (10) :

$$\frac{\partial^4\Gamma}{\partial\tau^4} = 16\,\pi^4\lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_{-\infty}^{\infty}\nu^4\cdot v_{1T}\left(\nu+\frac{\sigma}{2}\right)\cdot v_{2T}^{x}\left(\nu-\frac{\sigma}{2}\right)\cdot e^{-2\pi i\nu\tau}d\nu \tag{20}$$

By comparing the (19), (10), (13) and (20) spectral developments, it results

$$\Delta_2\Delta_1\Gamma = \frac{1}{c^4}\left[\frac{\partial^4\Gamma}{\partial\tau^4} + 2\pi\sigma^2\frac{\partial^2\Gamma}{\partial\sigma^2} + \pi^4\sigma^4\Gamma\right]$$

$$\Delta_2\Delta_1\Gamma = \frac{1}{c'}\left[\frac{\partial^4}{\partial\tau^4} + 2\pi^2\sigma^2\frac{\partial}{\partial\tau^2} + \pi^4\sigma^4\right]\Gamma$$

or still

$$\Delta_2\Delta_1\Gamma = \frac{1}{c^4}\left[\frac{\partial^2}{\partial\tau^2} + \pi^2\sigma^2\right]^2\Gamma \tag{21}$$

the fourth order, metahyperbolic, equation of the propagation of the generalized mutual coherence function. For $\sigma = 0$, it is reduced to the corresponding equation [7]

$$\Delta_2 \Delta_1 \Gamma = \frac{1}{c^4} \frac{\partial^4 \Gamma}{\partial \tau^4} \tag{22}$$

of propagation of usual optical fields.

REFERENCES

1. G. G. BRĂTESCU, T. TUDOR, An. Univ. Buc, XIX, 91 (1970)
2. F. FISCHER, Zeit. f. Phys., 199, 541 (1967)
3. M. BORN, E. WOLF, Principless of Optics, 4 th. ed. (Pergamon Press, 1970)
4. P. W. SMITH, Proc. I. E.E.E. *58*, 1342 (1970)
5. A. E. SIEGMAN, D. J. KUIZENGA, Opto- Electronics, 6, 43 (1974)
6. E. MUSTEL, V. PARÎGHIN. *Methods of Modulation and Scanning of the light* (in russ.) Nauca, 1970.
7. M. BERAN, G. PARENT, *Theory of Partial Coherence* (Prentice – Hall, Inc., N. J., 1964

ANALELE UNIVERSITĂȚII BUCUREȘTI, FIZICĂ, XXVI, 1977, pag. 9—16

LES CARACTÉRISTIQUES OPTIQUES DES FILMS DIÉLECTRIQUES DÉPOSÉS ET LA COUCHE DE POLISSAGE DU VERRE SUPPORT.

G. G. BRĂTESCU, ELENA ZAMFIR, ANCA BELDICEANU,
ADINA BUHAI, BERTA DINU,
Faculté de Physique Université de Bucarest*
ZINCA MARIȘ
Institute de Physique Atomique, Bucarest**

Résumé: On détermine les indices de réfraction et les épaisseurs des deux films (MgF_2 et ZnS) qui constituent la période d'un miroir multi-couches. Par la suite, on étudie les films déposés et tenant aussi compte de la presence d'un film superficiel sur le verre nommé ,,couche de polissage''.

Les méthodes ellipsometriques de mesure ont permis de preciser que les caractéristiques optiques de la couche de polissage, considéré homogène et plan-parallelé dépendent de la nature des films deposés. Ce comportement met en évidence le fait que cette couche présente des irrégularités de surface que ne peuvent pas être négligées.

Introduction

Les miroirs de grande réflectivité utilisés dans les dispositifs laser sont constitués par une succession périodique des couches diélectriques deposées sur un support de verre, avec des épaisseurs optique égales à un quart d'onde de la radiation laser. Les proprietés de réflectance en lumière polarisée des films diélectriques ont été décrites pour l'incidence non-normale par H. F. Mahlein [1.]

Dans cette étude on détermine par ellipsométrie les indices de réfraction et les épaisseurs des deux films, qui constituent la période d'un miroir multi-couches l'un de MgF_2 et l'autre de ZnS. Par la suite, on étudie les films déposés en tenant aussi compte de la presence d'un film superficiel sur le verre nommé ,,couche de polissage'', resulté du polissage, du lavage et aussi de l'action du milieu ambiant. Koreo Kinosita et d'autres [2] ont montré théoriquement quelles sont les conditions dans lesquelles on peut négliger l'existance de la couche superficielle.

Les méthodes ellipsometriques de mesure ont permis de preciser que les caractéristiques optiques de la couche de polissage, considérée homogène et plan-parallèle dépendent de la nature des films deposés. Ce comportement met en èvidence le fait que cette couche présente des irrégularités de surface qui ne peuvent pas ètre négligées.

Les relations fondamentales

Dans la méthode ellipsometrique il s'agit d'une analyse des modifications de l'état de polarisation de l'onde lumineuse provoquées par l'interraction de l'onde avec l'échantillon étudié dans les phenomenes de reflection et refraction.

---

* Centre National de Physique — Bucarest — Măgurele — P.O.Box 5211

** Centre National de Physique — Bucarest — Măgurele — P.O.Box 5206

La rélation fondamentale de l'ellipsométrie pour la reflexion est :

$$\widetilde{E} = \mathrm{tg}\,\psi \exp[i\Delta] = \frac{\tilde{r}_p}{\tilde{r}_s}$$

ou : ψ est la variation rélative de l'amplitude des composants du champ électrique c'est a dire de l'onde parallèle (p), respectivement perpendiculaire (s) au plan d'incidence de la lumière ; Δ est la difference de phase entre ces composantes ; $\tilde{r}_p$ et $\tilde{r}_s$ sont les coefficients Fresnel généralement complexes (~). Les caracthéristiques des films diélectriques déposés sur le verre sont detérminées en partant des considerations et des modèles théoriques qui suivent :

— le film déposé est supposé uniforme et homogène avec les faces plan-parallèles et avec l'épaisseur d_f et l'indice de réfraction n_f et que le verre présente les mêmes caractéristiques à la surface de contact que dans le volume ;

— on considére les réflexions multiples aux niveaux interfaces air-film, film-verre ;

— on considère la lame de verre comme un massif (demi-infini). Quoique la lame a des dimensions finies, sa surface est façonnée de cette manière qu'elle forme un coin avec un angle de = 1°. Ainsi on peut negliger les réflexions sur la deuxième face du verre. Les coefficients de réflexion généralisés des films qui s'introduisent danss l'écuation fondamentale (1) de l'éllipsométrie, sont donnés par les rélations du Vasicek [3].

Pour le système film-verre le coefficient de réflexion généralisé est :

$$\widetilde{R}_j = \frac{r_{j1} + r_{j2}\, e^{-2i\delta}}{1 + r_{j1}\, r_{j2}\, e^{-2i\delta}} \qquad (2)$$

ou (j = p, s), r_{js}, r_{js} sont les coefficients Fresnel aux interfaces air-film, respectivement, film — verre, $\delta = \frac{2\pi d}{\lambda}\, d_f\, n_f \cos\theta$ représente la différence de phase introduite par le film en fonction de l'épaisseur (d_f) du film, l'indice de réfraction du film (n_f) et (θ) l'angle de réfraction dans le film. Pour le système verre et deux films, la relation pour le coefficient de réflection généralisé R_j, devient :

$$\widetilde{R}_j = \frac{r_{j1} + r_{j2}\, e^{-2i\delta_1} + r_{j3}\, e^{-2i(\delta_1+\delta_2)} + r_{j1}\, r_{j2}\, r_{j3}\, e^{-2i\delta_2}}{1 + r_{j1}\, r_{j2}\, e^{-2i\delta_1} + r_{j1}\, r_{j3}\, e^{-2i(\delta_1+\delta_2)} + r_{j2}\, r_{j3}\, e^{-2i\delta_2}} \qquad (3)$$

où r_{j1}, r_{j2}, r_{j3}, sont les coefficients Fresnel pour le verre, respectivement pour les deux films ; δ_1, δ_2 sont les differences de phase introduites par ces deux films.

La description de la méthode

On a fait la détermination expérimentale de ψ et du Δ avec un montage ellipsométrique de tip PCSA, les éléments composants etant, disposés après la source, en l'ordre suivant : polariseur, compensateur, échantillon, analyseur.

On fait la réception de la lumière emergente à l'aide d'un photomultiplicateur Φ э у 17 ayant un amplificateur de courant continu SPEKOL ZV.

La source lumineuse utilisée a été une lampe avec des vapeurs de Na, la radiation monochromatique émise ayant la longueur d'onde $\lambda = 5890$ Å. L'angle d'incidence de la lumière est mésuré avec la précision de 10″ et les azimuts du polariseur, du compensateur et d'analiseur avec la précision de 1′.

La methode experimentale utilisés pour déterminer les grandeurs ellipsométriques ψ et Δ est la méthode des zones de Franck Mc Crackin, [4] complétée par les équations de Paul Smith, [5] (independentes par rapport aux propriétés de transmission du compensateur), obtenues par l'accouplement des données experimentals pour deux zones.

Pour déterminer l'indice de réfraction et l'épaisseur du film au moyen des valeurs ψ et Δ, on a utilisé une méthode graphique d'interpolation. Avec des valeurs convenables pour les indices de refraction et pour les épaisseurs on calcule l'expression ellipsométrique $\tilde{E}$ donnée par la relation (1), en utilisént le calculateur I.B.M.

Une courbe equi-index, obtenue pour un indice de réfraction donné se ferme pour la valeur d_f pour laquelle le chemin optique effective est : $n_f \; d_f \cos \theta = \lambda/2$.

L'échantillon avec les deux films deposés par évaporation en vide sur le verre BK7, l'un de MgF_2 et l'autre de ZnS, qui formé une période dans les couches multiples des miroirs laser, a été realisé de telle manière qu'elle permet a étudier les films, aussi séparés que superposés. On a laisse une partie de l'échantillon découverte pour faire des déterminations directes sur la surface du verre ce qui nous permet de préciser les caractéristiques de la couche de polissage.

Les mesures experimentales des paramètres ellipsométriques ont été faites à un angle d'incidence de 60°.

Les résultats expérimentaux pour les systemes film-verre.

Dans le cas du film de MgF_2 déposé sur le verre, les valeurs expérimentales moyennes des paramètres ellipsometriques sont $\psi = 13{,}21°$, $\Delta = -\ 9{,}83°$. Les courbes equi-index calculées pour l'angle d'incidence $\theta = 60°$ avec les indices de refraction pour le support et le film $n_s = 1,\ 5166$ et $n_f = 1{,}36-1{,}40$ sont représentés dans la fig. 1. Par l'interpolation des données resulte l'indice de refraction du film $n_{MgF_2} = 1{,}395$ et l'épaisseur $d_{MgF_2} = 1\ 550$ Å, qui correspond pour le laser avec He-Ne ($\lambda = 6328$ Å $n_1 = 1{,}38$) à une epaisseur optique ($d_0 = nd$) exprimée par une fraction de λ laser $d_0 = 0{,}338\ \lambda$.

Les courbes equi-index pour la couche en ZnS ont été calculées pour $n_f = 2{,}28$; 2,3 ; 2,32 Les parametres ellipsomètriques obtenus pour cette couche sont : $\psi = 17{,}84°$ et $\Delta = 168{,}69°$ d'où résultent $n_{ZnS} = 2{,}29$; $d_{ZnS} = 810$ Å et l'épaisseur optique $d_0 = 0{,}300\ \lambda$ ($\lambda = 6328$ Å et $n = 2{,}35$).

De cette manière nous obtenons des valeurs pour les indices de réfraction et les épaisseurs des films qui ne tiennent pas compte de l'existance d'une couche superficielle sur le verre et c'est pourquoi on peut les appeler des valeurs apparentes.

La couche de polissage a été étudiée de la même manière, en utilisant la variation de l'état de polarisation de la lumière à la réflexion directe sur le verre, pour le même angle d'incidence, en obtenant les paramètres

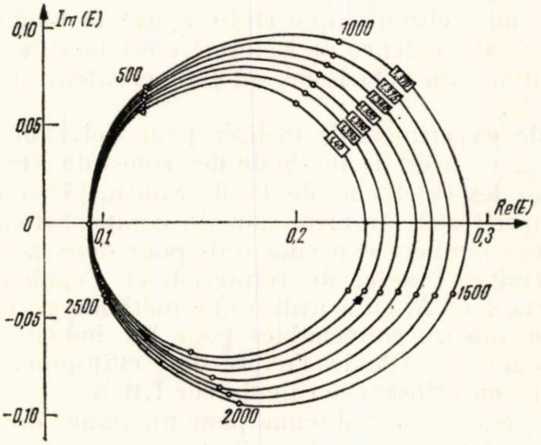


Fig. 1

elipsomètriques : $\psi = 5{,}975°$; $\Delta = -2{,}23$ ° Avec les courbes èqui-index pour $n_f = 1{,}50 - 1{,}54$; (fig. 2) résulte $n_{sp} = 1{,}5035$; et $d_{sp} = 1450$ Å.

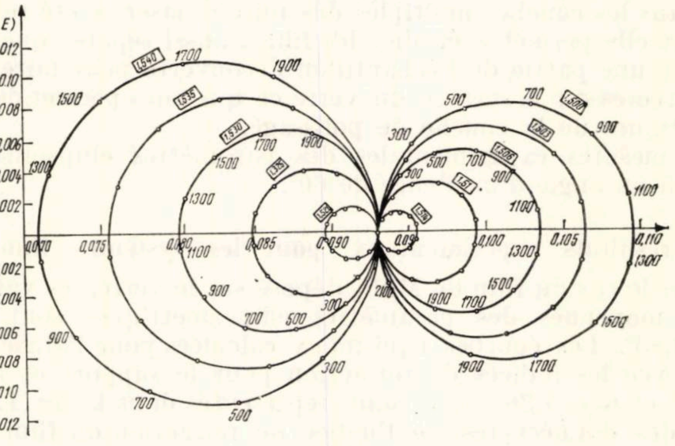


Fig. 2

On specifie que pour la couche de polissage on obtient un indice de réfraction plus petit que celui du verre BK7 situation peu diffèrent de celui donné en (6 — 7)

L'étude du systeme Mg_2F — ZnS — verre

Pour étudier l'ensémble des deux films MgF_2 et ZnS déposés sur verre on a représenté dans la figure 3 les graphiques de l'expresion ellipsométrique calculée pour les valeurs des indices de réfraction des films, données par (1) : $n_{MgF_2} = 1{,}38$, $n_{ZnS} = 2{,}35$ et du support $n_s = 1{,}5166$. La courbe n_{MnF_2} représente la courbe equi-index correspondante au film

MgF_2 déposé dirrectement sur le verre et n_{ZnS} est la courbe equi-index pour la couche ZnS déposés sur le verre et qui n'a pas ou dessus aucun film. Les autres courbes, appelées SD (double couche), corespondent à une valeur donnée par l'épaisseur de la couche intermédiaire ZnS et aux differentes épaisseurs de la couche superieure MgF_2.

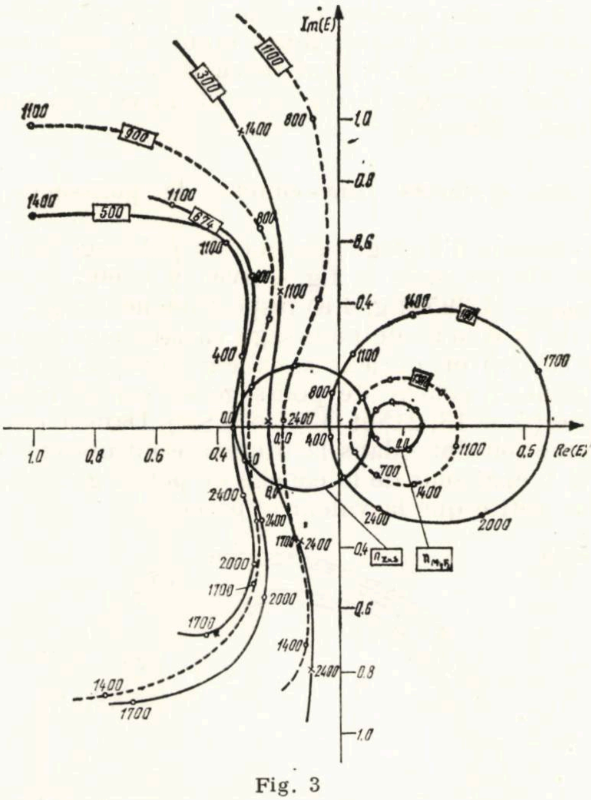


Fig. 3

Les courbes SD s'eloignent de la courbe equi-index n_{HgF_2} a mesure que l'épaisseur de la couche de ZnS croit jusqu'au moment où le chemin optique devient $\lambda/4$; puis les courbes reviennent et coincident à la courbe n_{MgF_2} pour le chemin optique effectif $\lambda/2$. Par l'interpolation on peut donc déterminer seulement l'épaisseur de la couche supérieure. Pour l'épaisseur de la couche intermédiaire il y a deux valeurs. La valeur correcte doit être choisie en utilisant d'autres criteres.

Pour les valeurs experimentales $\psi = 38{,}43°$ et $\Delta = -121{,}54°$ obtenues par des mesures à la reflexion de la lumière dans la region de la double couche on determine par l'interpolation graphique, les épaisseurs de ces deux couches. Dans le caz de la fig. 3 le point experimental se trouve sur les courbes SD corespondentes aux épaisseurs $d_{1ZnS} = 700$ Å $d_{2ZnS} = 650$ Å et la position de ce point le long de ces courbes indique les épaisseurs rèspectives de la couche MgF_2 : $d_{1MgF_2} = 1740$ Å et $d_{2MgF_2} = 1950$Å.

Les valeurs (1) sont plus rapprochées de celles établies en cas des films simples deposées sur le verre.

Dans les graphiques tracés pour les valeurs des indices de refraction obtenues antérieurement des données experimentales dans le cas d'un seul film sur le verre on voit qu'on obtient que le point experimental est situé au dehors des courbes SD possibles.

On peut donc dire que les modéles théoriques utilisés simplifient la réalité ; les methodes ellipsométriques étant sensibles même aux autres facteurs néglijés par exemple : l'existence de la couche de polissage entre le verre et le film, la rugosité du support, la couche superficielle sur le film au contact film-air.

L'étude des systemes film - couche de polissage - verre

Pour le systeme film MgF_2-couche de polissage-verre BK7, les diagrammes sont donnés dans la fig. 4 avec $\theta = 60°$, $n_s = 1,5166$, $n_{sp} = 1,5035$ et $n_{MgF_2} = 1,395$ (fig. 4 a) respectimement $n_{MgF_2} = 1,38$ (fig. 4 b) et l'épaisseur de la couche de pollissage variant entre 0,0Å et 2400 Å.

Dans le cas (a) on obtient la valeur apparente pour d_{MgF_2} et une valeur nulle pour la couche de polissage en considerant les parametres ellipsometriques ($\psi = 13,21°$ et $O = -9,83°$). Dans le cas (b), en utilisant l'indice de refraction doné dans la literature on obtient $d_{MgF_2} = 1580$ Å et $d_{sp} = 1199$ Å L'épaisseur de la couche de polissage a une valeur $d_{sp} = 1199$ Å plus petite que la valeur apparente.

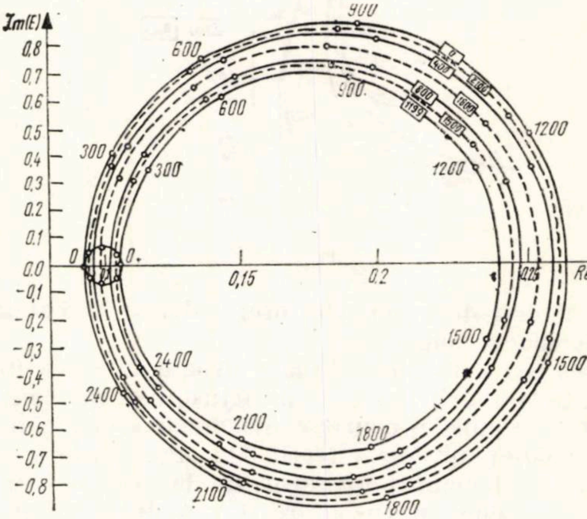


Fig. 4 *a*

Pour le systeme film ZnS-couche polissage-verre BK7 les valeurs experimentales $\psi = 17,837°$ et $\Delta = 168,39°$ dans le cas $n_{MgF_2} = 2,29$ donnent une épaisseur practiquement égale a la valeur apparente pour la couche ZnS et pour la couche de polissage une épaisseur nulle.

Dans le cas $n_{ZnS} = 2.35$, pour la couche de polissage, on peut considerer aussi une épaisseur nulle, le point experimental se plaçant en réalité en dehors, mais très proche, des courbes SD qui correspondent à l'épaisseur nulle. L'épaisseur de la couche de ZnS est $d_{ZnS} = 790$ Å. Pour les déterminations experimentales sur la couche de ZnS avec $n_{ZnS} > n_{sp}$ la rugosité du verre n'est pas rélévante parce que l'angle d'incidence θ est moins de θ critique [8].

Précisions que dans ces deux cas l'épaisseur de la double-couche est mains petite que la somme des épaisseurs des couches constituentes (film deposé et couche de polissage determinée par ensemble). L'interface des films est déplacée à l'intérieur de la couche de polissage. Donc, les caractéristiques de la couche de pollissage changent beaucoup et dépendent de la nature du film deposé.

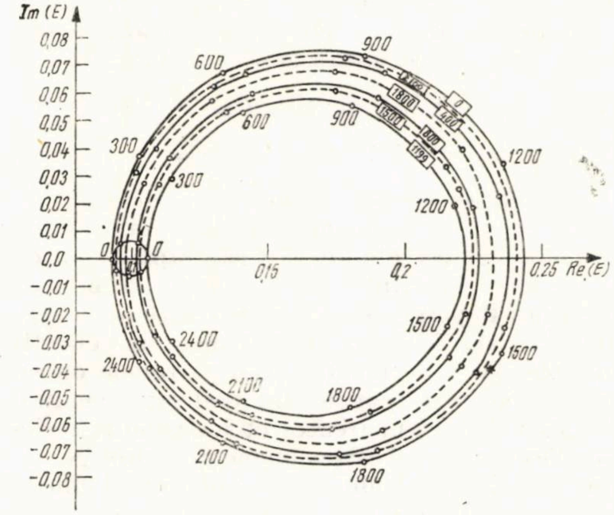


Fig. 4 b

Il faut mentioner que la somme des épaisseurs des films de MgF_2 et ZnS exprimées en λ LASER reste approximativement constante (tableau I), en depit de la grande variation de l'épaisseur de la couche de polissage (entre 0,0 Å et 1450 Å).

Tableau I. L'épaisseur optique totale $(n_1d_1 + n_2d_2)$ en fractions de longueur d'onde ($\lambda = 6328$Å) pour les deux films superposés $MgF_2 +$ $+ ZnS$ ($n_{MgF_2} = 1.38$ et $n_{ZnS} = 2.35$).

Système des films Film déposé	Film déposé-verre BK7	Film déposé couche de polisage-verre BK7	Film MgF_2 Film ZnS-verre BK7
MgF_2	0,338	0,344	0,379
ZnS	0,350	0,293	0,259
L'épaisseur optique total	0,638	0,637	0,638

Ces rezultats dénnotent que la couche de polissage ne peut pas être considérée comme un film homogène avec des faces plan-paralléles ; en réalité elle présente une certaine rugosité. Pour en rester au modèle du film plan-parallel on tient compte des considérations de C.A. Fenstermaer et al. [9].

Ils considèrent que la surface rugeuse du verre est remplacée par un film à faces planes, mais avec l'indice de réfraction effectif exprimé a l'aide de la fraction de volume du materiel du support, dépendente du model de rugosité choisie.

Les considérations ci dessus conduisent à la conclusion que l'indice de refraction de la couche de polissage agrandit à mesure que l'indice de refraction du film deposé devient plus grand. Dans le sens de ce qu'on a dit on donne les suivants rézultats expérimentaux :

avec $n_{ZnS} = 2{,}3$; $n_{sp} = 1{,}535$ results $d_{ZnS} = 784$ Å $d_{s.p.} = 766$ Å

avec $n_{MgF_2} = 1.392$, $n_{sp} = 1{,}513$ resulte $d_{MgF_2} = 1538$Å $d_{sp} = 1119$ Å

On peut voir que les épaisseurs des films déposés varient toujours en même sens comme les precedents mais la diminuation de l'épaisseur de la couche de pollissage est plus petite par rapport au cas anterieur.

Grace a l'existence inévitable de la couche de pollisage, l'épaisseur des premières couches deposées sera donc modifiée par rapport de celle de $\lambda/4$; èvidemment ces modifications transforment la refléctivité du miroir de laser en ensemble. Dans le modèle plan-parrallèle on considère q'une petite épaisseur initiale de la couche du polissage conduira aux petites differences entre les valeurs apparentes et les valeurs réeles mesurées en tenant compte de l'existence de cette couche de polissage.

On spécifie que la méthode d'interpolation donnée par Kinosita et utilisée dans cette étude donne des résultats uniques dans le cas des systemes film-verre, pour des épaisseurs des films jusqu'à des épaisseurs optique effectives de $\lambda/2$ et dans le cas des systemes double-couche, jusqu'à des épaisseurs effectives de $\lambda/4$ pour le film intermediare et de $\lambda/2$ pour le film superieur. On spécifie, que l'utilisation des dyagrammes dans le plan complex (pour l'expression ellipsometrique) est plus comode que celle des dygrammes polaires indiquées en (1) surtout quand il s'agit du cas de la couche de polissage sur le verre.

BIBLIOGRAPHY

1. MAHLEIN, R. F. Optica Acta, 1973, vol. 20, No. 9, 687 — 697.
2. KOREO KINOSITA, MINEO NISKIBORI, MASAKI YAMAMOTO, HIDESHI YOKOTA, Optica Acta, 1970, vol. 17, No. 2, 115 — 121.
3. VASICEK A., *Optics of Thin Films*, North-Holland Publ. Co. Amsterdam (1960).
4. Mc CRACKIN, F. Journal of Research of the National Bureau of Standards — A physics and Chemistry Vol. 67, A, No. 4, July-August 1963.
5. SMITH P. H. Surface Science 16 (1969) 64 — 66, North-Holland Publishing Co. Amsterdam.
6. HIDESHI YOKOTA, KOREO KINOSITA, HIRONOSU SAKATA, Jap. J. Appl. Phys. (1964), 3, 12, 805.
7. BRATESCU GH., MARIS Z., ZAMFIR E. *Consfătuirea de lucru 2 — 3 iulie 1976 a Centrului Naţional de Fizică*, Bucureşti, pag. 83.
8. E. VEDAM, R. ROI, F. LUKES and R. SRINIVASAN Journal Optical Society of America Vol. 58, No. 4, 526 (1968).
9. C. A. FENSTERMAKER, F., L. Mc. CRACKIN — Surf. Sci. 16 (1969), 85 — 96.

Primit la redacţie in 9—XII—1976.

ANALELE UNIVERSITĂȚII BUCUREȘTI, FIZICĂ, XXVI, 1977, pag. 17—22

OBSERVATION OF PHASE OBJECTS BY HILBERT TRANSFORM BY USING A DIFFRACTION GRATING WITH THREE SLITS IN A ,,RULING JUMP"

G. G. BRĂTESCU,
University of Bucharest, Faculty of Physics *

ZINCA MARIȘ
Institute for Atomic Physics *

Abstract : In this paper the optical transfer theory to process of image transformation of the phase object is applied. For bandlimited objects by using as a filter — an amplitude diffraction grating with only three slits in a ,,ruling jump" — is obtained Hilbert transform. Experimental results for the far field diffraction and the spatial filtering of a phase object in a double diffraction apparatus are given.

The accurate measurements of the phase are possible only if the complex correlation function in far field is known and they are based on measurements of the fringe interference intensity by means of interference holographic tehniques. Another group of methods (the Foucault knife-edge (Schlieren [1]), Hilbert transform method [2] and the phase contrast method [3]) are based on one-step-spatial filtering of the Fourier transform. These methods give quantitative results namely, the first two only if the phase varies slowly for low frequency objects, while the phase contrast method only when phase variations are much smaller than a fraction of wavelength.

An important progress was registered in holography [4] as a result of the introduction of the Schlieren method and extended by I. B. DeVelis and Reynolds [5] to produce an image irradiance to be linear with the phase of the objects for large variations of the phase, by a two-step technique. On the basis of the method to produce highly contrasted fringes used by Zernike [6] and improved by Maréchal [7] (further applied in holographic interferometry [8] for high sensitivity), the light distribution theory, gives the complex amplitude. It is found by adding to the undisturbed amplitude its derivative (Hilbert transform). That was analytcally by Soroko L.M. [9 — 10] by a diffraction grating with ,,rulling jump". This can be obtained by a π-phase change coming from two step functions [2] and also in the case of a very wide slit [11].

The purpose of this paper is to describe a technique (other than [2] and [12]) by means of which phase distribution, obtained by a Hilbert transform, can be displayed in a real time. In fact, we used to this purpose two procedures namely : the recording of the far field diffraction and the spatial filtering of a phase object in a double diffraction apparatus.

Spatial structure was modified by using a special mask as a filter which is, in fast, an amplitude diffraction grating with only three slits in a ,,ruling jum" having a deviation at the central region ; the mask was placed in the lens aperture in the first procedure, and in the Fourier plane in an optical lay-out of a double-diffraction, in the second order

---

* National Centre of Physics, P.O.Box. 5211 Măgurele,, Bucharest

BUDAPESTI MŰSZAKI EGYETEM KÖZPONTI KÖNYVTÁRA 1848

System principle

In the case of coherent illumination, the process of image formation [13] may be mathematically represented by two successive Fourier transforms. The physical meaning of these two transformations relies on the existence of the following phenomena : the diffraction pattern formed by scattering the radiation from the object and the interference pattern which results from the subsequent recombination of the scattered wave.

If an optical system (a lens L_2) is to produce a real image when the object is illuminated by a plane wave, (the intensity distribution of an object in the Fraunhofer pattern, i.e.) the diffracted amplitude in the Fraunhofer region, should be given by the Fourier transform of the amplitude distribution in the diffraction aperture.

In an optical typical system of a double diffraction, the object is placed in plane focal behind of a converging lens while its Fourier transform is made up in the back focal plane. That transform can be modified when a filter is inserted. Therefore, spatial structure of an object can be modified by the diffraction function of the filter and the tranformation of a phase object into an intensity image can be obtained. Also an optical system may be considered as a spatial frequence filter (under the assumption that the system is, at the same time, linear and stationary), when certain conditions are satisfied [14 — 15].

The basic optical systems are shown in Figs. 1 and 2 respectively, wher L_1, L_2 and L_3 are : the collimating, the Fourier-transform and the re-imaging lens, respectively. Let us consider in the input plane P_1 the one-dimensional sample $f(x) = \exp(-i(\O(x) + \omega_0 t))$ where $\O(x)$ is the object phase function, while the spatial filter is in a plane P_2 and the image, in a plane P_3.

Assuming that the lens is considerable larger than the mask, so that diffraction effects due to the finite size of the lens (L_2) are negligible as compared to diffraction effects due to the finite size of the mask, then the frequency spectrum of the image in a plane P_3 will be equal to the product of the transfer function G(w) by the spatial frequency function of the object F(w).

The amplitude of image is the reverse Fourier transform TF^{-1}

$$U(x) = TF^{-1}[(F(w).G(w))] \tag{1}$$

Applying to this expression the convolution theorem [16] (according to which the Fourier transform of a function product is the product of Fourier transforms of the respective functions), it results

$$U(x) = f(x) \circledast h(x) \tag{2}$$

In other words, the problem of finding out of a convenient transfer function G(w) is reduced to obtaining the reverse transform of the same original function, namely h(x). If one desire to segregate between the images of two points pertaining to the object, (x_1, x_2), the optical system should have a function h(x) whose „duration" be shorter than $|x_1 - x_2|$; in such conditions, the optical system is at least asmyptotically apodizied [17] and h(x) spread functions tends rapidly towards zero as $1/x^3$ together with $x \to \infty$.

We consider a set of three orthogonal filters. It is a diffraction grating operating in amplitude made up of three ruling jump slits, the central slit having a size of 3/2 as compared to the size of marginal slits.

In such, conditions, transfer function G(w) should represent a high order contact curve with x-axis in the points ± 1. This curve is expressed under the following form:

$$G(w) = 1 + \cos x_0 w \qquad |w| < 1 \tag{3}$$

When the object apriori known is chosen under the form of a narrow slit having the width around point x_0 and a trasmittance of $A_0(x_0)$ is illuminated by a coherent plane wave, the amplitude of the field appearing in the back focal plane as response to lens L_2 and respectively in the image plane P_3 will be

$$U(x)_f = A_0(x_0) \exp(jkf) . \exp(jkx_f^2/2f)[1_x] j\lambda f \tag{4}$$

$$\left[\sin c \frac{[1_x]x_f}{\lambda f} + 1/2 \ \text{sinc} \frac{[1_x]}{\lambda f}(x_f + w_0 \lambda f) + 1/2 \ \text{sinc} \frac{[1_x]}{\lambda f}(x_f - w_0 \lambda f) \right]$$

where λ is the wavelength, $k = 2\pi/\lambda$, and x_f -a coordinate within the focal plane, which determines the spatial frequency: $w = x_f/\lambda f$. w_0 is the grating frequency.

Such a mask used as an aperture placed before L_2 in the first arrangement, and in the Fourier transform plane in the second one yields an amplitude distribution in P_3, which differs by the fact that the square phase factor, from expression (1), is eliminated in the second situation for a class of band limited objects of those finite Fourier transform is asymptotic to a Dirac delta function for which the spread function equals the impulse response [18].

Thus, we may conclude from expression (1) that the Hilbert transform is made up in the far-field diffraction just as in the case of a double diffraction arrangement, while the intensity is found by multiplying (4) by its complex conjugate

$$I(x) = U(x_f) \ U^* (x_f) \tag{5}$$

The intensity value has three components: the Hilbert transform appears in the first-order diffraction.

Experimental results

Phase value can be directly estimated by owing to the noticeable feature that the autocorrelation is invariant under translation of f(x) [19].

Arrangements shown in Figs.1 and 2 were to used to achieve, through filtering, to far-field and double diffraction images of a few micron wide slit, used as an object.

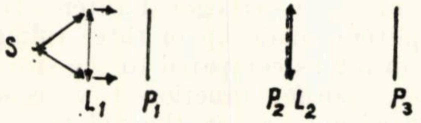


Fig. 1 The lay out for far field diffraction

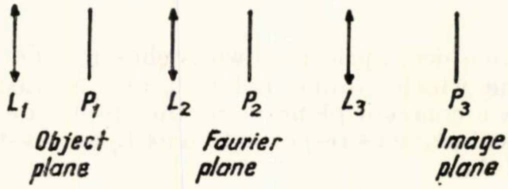


Fig.2 Double diffraction apparatus

The object placed in L_2 focus with a focus distance of 800 cm. was illuminated by a coherent monochromatic light from a Hg lamp and a laser. Filtering was achieved through masks built-up according to afore mentioned principle, the apertures being $l_x \gg \lambda$ of the approximate order of $0.1 - 0.5$ mm.

Photographs shown in Figs 3 and 4 represent the shape of the far-field and double diffractioned image recorded on the Isopan and Kodak 649-F plates respectively.

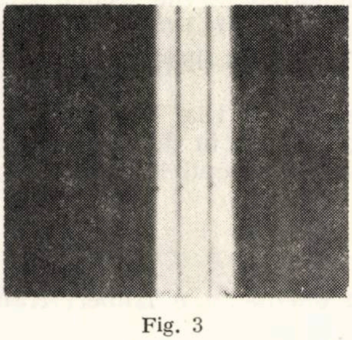


Fig. 3

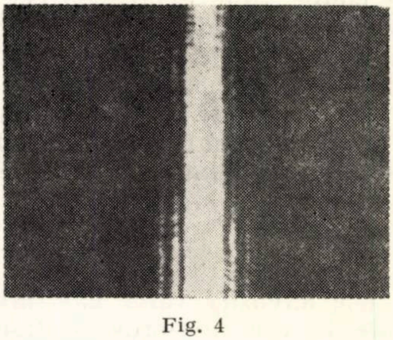


Fig. 4

Owing to some non-liniarities of plate exposure, Hilbert transform, which are symmetrical with respect to the centre, are under exposed — — this being obviously vizualized in Fig. 4 (the plate was purposely off-centered).

The intensity recorded on the photographic plate was measured by means of a microdensitometer, in linearity conditions.

The characteristic of the peak intensities shown by microphotography are given in Figs. 5 and 6.

Widths of the central maximum and of the first order maximum are conclusive, the latter being half the order's interval.

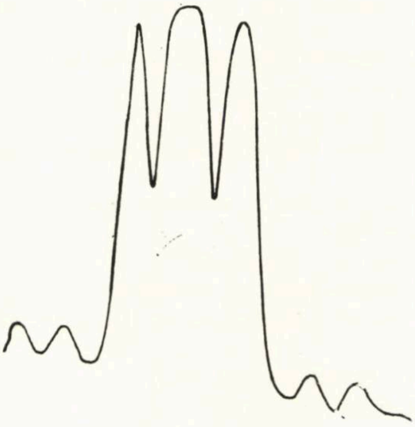


Fig. 5

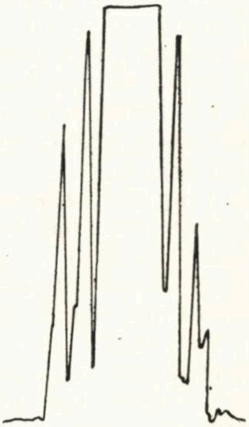


Fig. 6

For the far-field image, the zeroth-order maximum specifies the filter shape, while, for the double diffraction arrangement, it is identical with the object (but widened due to light scattering in gelatine). Figs. 3 and 4 are actually photographs of the same object but performed at different wavelengths, the latter being made by a laser technique. The diffraction effects are much more evident to the light of laser on the smallest details of the filter (Fig. 4).

For slow phase-varying objects, the spatial spectrum can be space demodulated leaving only the envelope. Thus, we were able to extract the phase component by taking apart the carrier frequency of the filtering signal from the carrier signal this was better done by optical method than by electronic ones [20].

Observations can be made, in a real time, by means of a photomultiplier placed closely behind the Fourier plane.

It is noteworthy mentioning that these representations may be used especially for the particular class of „low frequency objects" (as for instance edges, corners, tips, and obstacle surfaces) for which conventional methods of phase contrast are not applicable.

REFERENCES

[1] A. MARÉCHAL et M. FRANCON, *Diffraction structure de images*, Ed. Rev. Opt. Paris 1960

[2] S. LOWENTHAL and Y. BELVAUX, Appl. Phys. Lett., vol. 11, nr. 2 (1967) 49

[3] F. ZERNIKE, Physica, 9 (1942) 686, 974.

[4] F. ALBE, H. ROYER, P. SMIGIELSKI, *Applications de l'Holographie Comptes rendus du Symposium International*, Besancon, Julliet, 1970.

[5] R. A. SPRAQUE and B. J. THOMPSON, Applied Optics, vol. 11, nr. 7 (1972) 1469

[6] F. ZERNIKE, J. Opt. Soc. Am., vol. 40, nr. 5 (1950) 326

[7] A. MARÉCHAL, P. LOSTIS and J. SIMON, Advanced Optical Techniques, 1967, 437.

[8] F. GORI and G. GUATARI, *Applications de l'Holographie, Comptes rendus du Symposium International* Besancon Julliet, 1970

[9] L. M. SOROKO, V. A. SYETIN, *Comunications of the Joint Institute for Nuclear Research*, Dubna, 1972, P13–6565.

[10] L. M. SOROKO, T. A. STRIZH, V. A. SYETÍN, *Communications of the Joint Institute for Nuclear Research*, Dubna, 1972, P13 – 6607.

[11] W. T. WELFORD, Optics communication, vol. 1, nr. 9 (1970) 443

[12] Y. BELVAUX et J. C. VAREILLE, Nouv. Rev. d'Optique appliquée, Tome 2, nr. 3, (1971) 149

[13] J. W. GOODMAN, *Introduction to Fourier Optics*, Mc-Graw-Hil, 1968

[14] S. LOWENTHAL, Opt. Acta 12 (1965) 261

[15] LOHMAN and PARIS, J. Opt. Soc. Am, vol. 55 (1965) 1007

[16] PLATZEK, ETSCHBERGER, Laser-Electro-Optik, Nr. 1 (1972) 39

[17] A. PAPOULIS, *Systems and Transforms with Applications in Optic* (McGraw-Hill, New York, 1968)

[18] B. R. FRIEDEN, Progress in Optics IX, (North-Holland, 1971)

[19] W. T. MALOMEY, Applied Optics, vol. 10, nr. 4 (1971) 977

[20] D. KOHLER and L. MANDEL, J. Opt. Soc. Am., vol. 63, Nr. 2 (1973) 126.

Primit la redacție in 5–I–1977

ANALELE UNIVERSITĂŢII BUCUREŞTI, FIZICĂ, XXVI, 1977, pag. 23—26

MHD GENERATOR

D. CIOBOTARU, V. N. POPESCU
Faculty of Physics, University of Bucharest *

Abstract: A simple low power MHD generator for use of the students in Plasma Physics laboratory is described. The MHD open-circuit voltage of generator is to 10 — 15 volts. The experimental diagrams and work conditions of the machine are presented.

1, Introduction

The MHD generator produces ~~electricity~~ by passing a high velocities jet plasma through a magnetic field. The aim of this work was to develope a simple MHD generator using the possibilities of Plasma Physiks of the Physics Faculty. Since the plasma jet intensity was variable, the measure instrument was a recorder.

2. Description of the experimental arrangement

The plasma source is a metalic cylindrical tube („cartouche") filled with a mixture like that using as power source for toy rocket motors [1]. The tube is mounted in a vertical position with his orifice upwards, between magnetic poles. Ionized gas jet P enteres the magnetohydrodinamic chanel which have graphite or aluminium electrodes E and asbestos walls A (Fig. 1) The length of electrodes was 100 mm. Electrode gap, pole space, shape and surface of poles might been modified from an experiment to another. The generated voltage was displaid on a ORION NE 230 recorder. His impedance is 100 kΩ for 0,25 mV— 1mV and 1 MΩ, for 2mV — 250 mV.

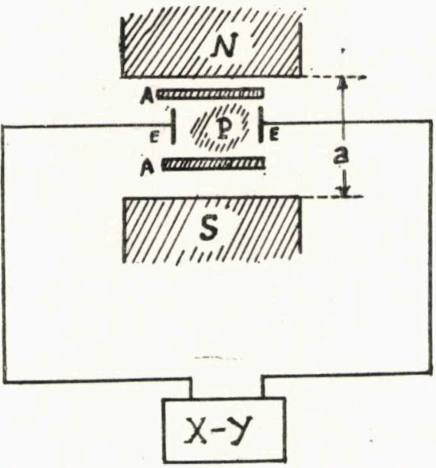


Fig. 1. The diagram of the experimental arrangement

---

* National Center of Physics, P.O. Box 5211, Măgurele—Bucharest

3. Results of experiments

In Figs 2 — 5 are reprezented voltage diagrams obtained on the recorder using continuous graphite electrodes. The burning time of the cartouche was 10 — 30 s. The maximum voltages vary, depending on

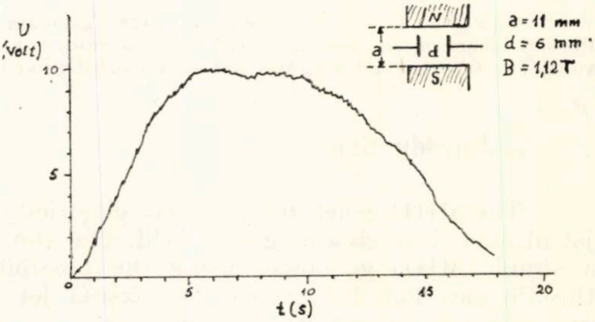


Fig. 2. Plot of the MHD voltage against time. Distance between the poles a = 11 mm, electrode gap d = 6 mm, magnetic field intensity B = 1,12 T. The burning mixture : potassium chlorate 20 %, potassium nitrate 40 %, carbon 20 %, sugar 20 %.

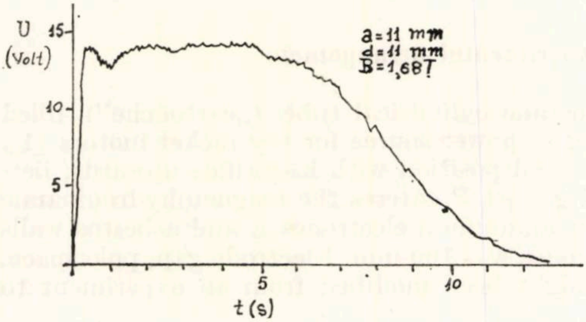
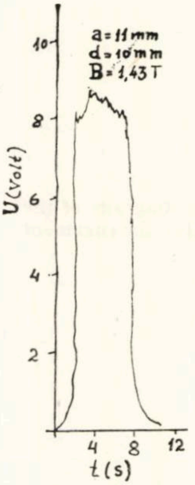


Fig. 3. MHD voltage diagram in the following condition ; a = 11mm, a = 11 mm, B = 1,68 T, potassium chlorate 15 %, potassium nitrate 43 %, carbon 24 %, sugar 18 %.



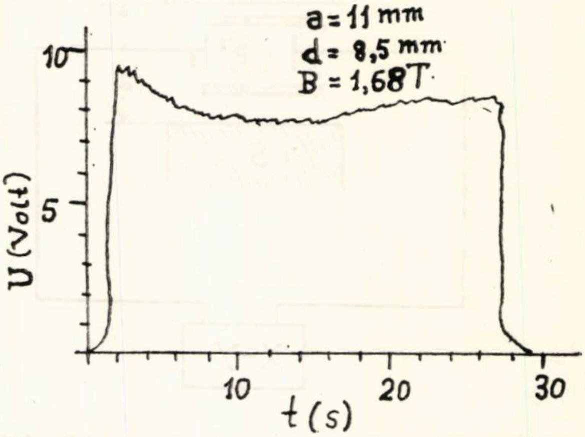


Fig. 4. MHD voltage diagram in the following conditions : a = 11 mm, d = 10 mm, B = 1,43 T, potassium chlorate 15 %, potassium nitrate 43 %, carbon 24 %, sugar 18 %.

Fig. 5. MHD voltage diagram in the following conditions : a = 11 mm, d = 8,5 mm, B = 1,68T, potassium chlorate 20 %, potassium nitrate 42 %, carbon 20 %, sugar 18 %.

experimental conditions, between 9 — 14 V. If we neglect the error due to the recorder input impedance and conductors, these are open — circuit voltages of the MHD generator. All voltages in our experiments have this order. They are plausible for the given experimental conditions. Indeed, supposing that the three vectors $\vec{a}$ (the electrod gap), $\vec{v}$ (plasma jet velocity) and $\vec{B}$ (magnetic field intensity) are mutually orthogonal, the voltage is given by

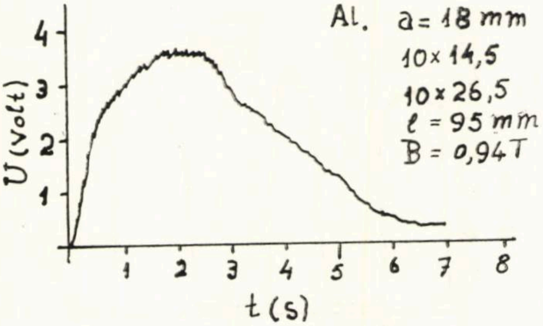


Fig. 6. MHD voltage diagram obtained by means of aluminium electrodes. a = 18 mm, B = 0,94 T, potassium nitrate 70%, sulfur 15%, carbon 15%.

$$U = avB \tag{1}$$

Using for the plasma jet exhaust velocity $v \simeq 10^3$m/s [1] and for magnetic field intensity $B \simeq 1$ Wb/m², it follows that the generated voltage for the electrode gap $a \simeq 10^{-2}$m has the order $U \simeq 10$ V.

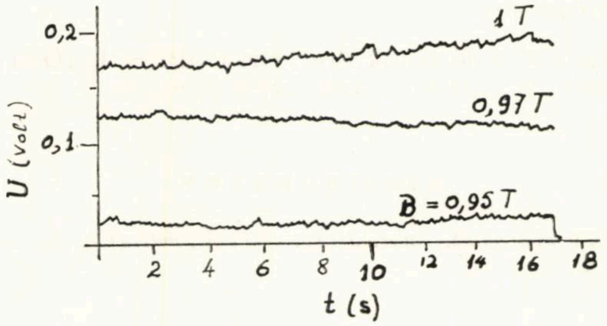


Fig. 7. MHD voltage obtained for three magnetic field intensities. It was utilised oxigen-methane burner and continuous graphyte electrodes.

In Fig. 6 is given the voltage diagram obtained when had been used aluminium electrodes. The input chanel section was 10 mm/14.5 mm, and the output section 10 mm/26,5 mm. In Fig. 7 are represented the MHD voltage diagrams obtained with the oxygen — methane burner. It was woring with a MHD chanel having continuous graphyte electrodes with a 10 mm/11 mm section. The distance between the poles was ξ,d = 18mm.

The ionisation degree and jet velocity beening small, the generated voltage is small too. If the flame is seeded with easily-ionized substances, the voltage can increases by orders of magnitude. In Figs. 8 — 9 one see two examples of seeding with $KClO_4$ and KCl. The MN level represents the generator voltage when the seeding substance is removed from the burning zone.

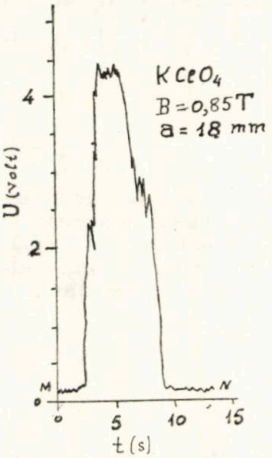


Fig. 8. MHD Voltage obtained by seeding of the oxigen-methane flame with $KClO_4$. The magnetic field intensity was B = 0,78 T.

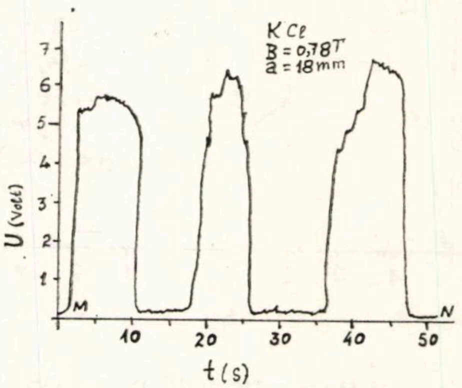


Fig. 9. MHD voltage obtained by seeding of the flame with KCl. The magnetic field intensity was B = 0,78 T.

Acknowledgments

The authors wish to thank Prof. Dr. POPESCU IOVIT for the interest he has shown in this work and useful discussions.

BIBLIOGRAPHY

1. IGOR ALEXEFF *and collab. Amer. Journ. of Phys., vol. 41/2, pag. 203, 1973.*

Primit la redacție în 20-XII, 1976

ANALELE UNIVERSITĂŢII BUCUREŞTI, FIZICĂ, XXVI, 1977, pag. 27—31

RESONATEURS ÉLECTROMAGNÉTIQUES DE HAUTE FREQUENCE AVEC DU PLASMA FROID ET FONCTIONEMENT SOUS LE REGIME $\omega_p \gg \omega$.

N. GHERBANOVSCHI, C. STĂNCIULESCU
Faculté de Physique, Université de Bucarest *

Abstract : The work shows the conditions of energy absorption by cold plasma from the electromagnetic resonator. A detailed analyse is made for the energy absorption in nonhomogeneous plasma at the limit of the null electronical temperature.

Pour le gaz faiblement ionisé (avec $N_e \gg N_i^+$) l'inégalité $\omega_p \gg \omega$ a une signification précise : la densité électronique a des telles valeurs que pour la frequence du champ électrique de h.f. (40 — 100 MHz) l'inégalité $\omega_p \gg \omega$ est valable avec les conditions $n \ll \omega$ et T_e basses (donc gaz rarèfié, faiblement ionisé, n etant la fréquence de collision pour les électrons et T_e la temperature électronique).

En général, pour les résonateurs électromagnétiques la susceptance B est calculée de l'expression

$$BU^2 = \omega \varepsilon_0 \int (\vec{E} \cdot \hat{\varepsilon} \cdot \vec{E}^*) \, dv - \omega\mu \int H^2 \, dv, \tag{1}$$

U etant la tension d'alimentation du résonateur. L'intégrale est considérée sur tout le volume du résonateur occupé par le gaz ionisé. Dans l'approximation quasiélectrostatique, H=0. La relation (1) est valable si les parois du résonateur sont parfaitement réfléchissantes.

Dans le cas du résonateur contenant le gaz faiblement ionisé entre les armatures d'un condensateur plan (fig. 1), la susceptance B et la conductance G ont les expressions

$$B = C\omega - \frac{\mathcal{L}\omega}{\mathcal{R}^2 + \mathcal{L}^2\omega^2} \tag{2.a}$$

et

$$G = \frac{\mathcal{R}}{\mathcal{R}^2 + \mathcal{L}^2\omega^2}. \tag{2.b}$$

ou $\mathcal{R}$ et $\mathcal{L}$ sont la résistance et l'inductance du gaz faiblement ionisé.

La dépendance $B = f(\omega)$ est semblable à une courbe de dispersion anomale, les extréma etant egales en valeur absolue, l'extrémum supérieur ayant une cote approximativement corespondante à $G_{max}/2$.

La valeur de ω pour la quelle $B = 0$, definit la fréquence de résonance du résonateur.

Dans la figure 2 sont representées les courbes de la variation avec la fréquence de la susceptance B et de la conductance G pour $\omega_p \gg \omega$ dans le cas du gaz faiblement ionisé.

---

* Centre National de Physique — Bucarest, Măgurele, P.O. Box 5211

La largeur de la caractéristique d'absorption $G = f(\omega)$ est dépendante de la pression du gaz dans lequel se produit le plasma froid. Les collisions ont un caractère prédominant pour la largeur de la courbe d'absorption. La largeur Δ de la courbe $G(\omega)$, definite entre les fréquences auxquelles la puissance absorbée par le résonateur est réduite à la moitié

$$Y = \frac{1}{1 + \frac{\omega^2 \mathfrak{L}^2}{\mathfrak{R}^2}} \frac{1}{\mathfrak{R}} + \left[\omega C - \frac{1}{\omega \mathfrak{L}\left(1 + \frac{\mathfrak{R}^2}{\omega^2 \mathfrak{L}^2}\right)}\right]$$

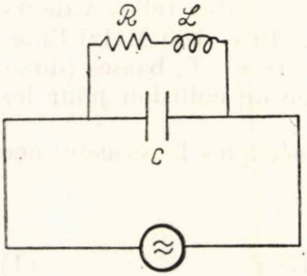


Fig. 1

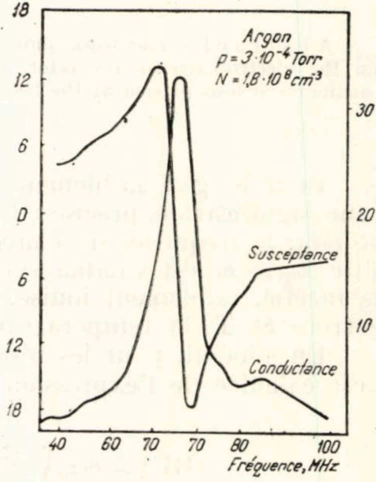


Fig. 2

de la valeur correspondante à la résonance, est egale à la fréquence des collisions n.

Il est interessant le fait que à des pressions trés petites du milieu gazeux dans lequel se produit la decharge, la largeur Δ indique pour la fréquence de collisions des valeurs beaucoup plus grandes. jusqu'a cent fois plus grandes que la valeur réele de n. Un des processus qui pouvait expliquer l'élargissement de la courbe $G(\omega)$ serait l'amortissment Landau.

De date récente est l'indication qu'à la limite de la température cinetique nulle ($T_e \to 0$) dans le plasma nonhomogéne, apparait aussi un élargissment sensiblement agrandi de la courbe d'absorption. Cet élargissment doit être mis en liaison avec l'éxistence des celle régions dans le plasma nonhomogéne pour lesquelles l'équation de la susceptance présente des singularités, ça veut dire des régions punctiofrmes pour lesquelles $\omega = \omega_p(\vec{r})$.

La présence des pareilles singularités indique des absorption d'énergie ce qui explique l'élargissment de la courbe d'absorption.

Pur la demonstration, analisons le cas du condensateur plan entre les armatures duquel se trouve le gaz faiblement ionisé, nonhomogène et qui remplit tout le volume delimité par le condensateur.

Nous rappelons deux des resultats simples, lies à la théorie des distributions.

— Si $\alpha(x)$ est une fonction de classe $C^{\infty}_{(R)}$, alors

$$\delta[\alpha(x)(x-a)] = \frac{1}{|\alpha(x)|}\,\delta(x-a) = \frac{1}{|\alpha(a)|}\,\delta(x-a) \tag{3}$$

— Soit une série de fonctions

$$f_n = \frac{a_n}{x^2 + a_n^2} \tag{4}$$

ou a est une serie de nombres positifs qui tende vers zero. Alors

$$\lim_{n \to \infty} \frac{1}{\pi} \frac{a_n}{x^2 + a_n^2} = \delta(x),$$

ou δ est le symbole de la distribution Dirac.

En connaissant, que, dans le cas des grandeurs de champs qui ont une variation sinusoidale en temps, les pertes peuvent être exprimées en considérant une constante diélectrique complexe de la substance

$$\varepsilon(x) = \varepsilon' + j\varepsilon'' = \left(1 - \frac{\omega_p^2(x)}{\omega^2}\right) + j\varepsilon''(x),$$

pour le cas analisé l'on considère $\varepsilon''(x) \xrightarrow{u} 0$ (le signe $\xrightarrow{u} 0$ indique la convergence uniforme vers zero).

En utilisant l'expression (2.a), avec $\mathcal{R} = 0$, pour un plasma froid nonhomogène contenu entre les armatures d'un condensateur plan et en appliquant la condition quaisélectrostatique l'on obtient de (1)

$$B = \frac{\omega \varepsilon_0 S}{\displaystyle\int_0^d \frac{dx}{\varepsilon(x)}}.$$

L'on note avec

$$A = \lim_{\varepsilon'' \to 0} \int \frac{dx}{\varepsilon(x)} = \text{V.P.} \lim_{\varepsilon'' \to 0} \int \frac{dx}{\varepsilon(x)} + j \lim_{\varepsilon'' \to 0} \int \operatorname{Im}\left[\frac{1}{\varepsilon(x)}\right] dx.$$

ou V.P. représente la valeur principale dans le sens de Cauchy de l'integrale impropre

$$\int_0^d \frac{dx}{\varepsilon'(x)}.$$

Soit $x = x_1$ les racines de l'équation $\omega_p^2(x) = \omega^2$, qui se trouvent dans l'intervale $[0, d]$.

Si la fonction $\varepsilon(x)$, dans l'hypothèse $\varepsilon''(x) \to 0$, est developpée en série Taylor autor du point $x = x_s$, en retenant le premier terme seulement, l'on peut écrire

$$\varepsilon(x) = \left(\frac{\partial \varepsilon'(x)}{\partial x} \right)_{x=x_s} \cdot (x - x_s) + j\, \varepsilon''(x),$$

puisque $\varepsilon'(x_s) = 0$.

Alors dans la voisinage du point $x = x_s$ nous aurons

$$\operatorname{Im} \frac{1}{\varepsilon(x)} = \frac{\varepsilon''}{\left\{ \left(\frac{\partial \varepsilon'}{\partial x} \right)_{x=x_s} (x - x_s) \right\}^2 + [\varepsilon''(x)]^2}$$

et, sur la base des formules (2), (3) nous avons

$$\lim_{\varepsilon'' \to 0} \operatorname{Im} \frac{1}{\varepsilon(x)} = - \pi\delta \left[\left(\frac{\partial \varepsilon'}{\partial x} \right)_{x=x_s} \cdot (x - x_s) \right] = - \pi \frac{\delta(x - x_s)}{\left| \left(\frac{\partial \varepsilon'}{\partial x} \right)_{x=x_s} \right|} =$$

$$= \pi \frac{\delta(x - x_s)}{\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial x} \right)_{x=x_s}}$$

ainsi que

$$\int_0^d \left(\operatorname{Im} \frac{1}{\varepsilon(x)} \right) dx = \pi \sum_s \left\{ \left(\frac{\partial \varepsilon' x}{\partial (x)} \right)_{x=x_s} \right\}^{-1} .$$

avec les notations

$$A' = \text{V.P.} \int \frac{x}{\varepsilon'(x)}$$

$$A'' = \pi \sum_s \left\{ \left(\frac{\partial \varepsilon'(x)}{\partial x} \right)_{x=x_s} \right\}^{-1} ,$$

nous obtenons pour la susceptance B l'expression

$$B = \omega \varepsilon_0 S \left[\frac{A'}{A'^2 + A''^2} - j \frac{A''}{A'^2 + A''^2} \right].$$

La présence de la partie imaginaire dans l'expression de B, montre que dans le plasma inhomogène à la limite même de la temperature cinetique électronique nule ont lieu des absorptions d'énergie électromagnétique

Dans les approximations de premier ordre dans la considération des températures cinetiques, l'expérience indique, à la résonance, l'existance de quelques points d'emission due aux ondes électronique du plasma, des ondes qui transportent l'énergie des pointes de résonance dans les autres régions du plasma, ondes qui s'amortissent à cause des collisions ou par effet Landau.

BIBLIOGRAFIE

1. TH. V. IONESCU, A. TH. IONESCU, Rev. Roum. Phys., 10 (1975).
2. N. GHERBANOVSCHI, Thèse (Univ. Bucharest) (1973).
3. G. BEKEFI, *Radiation Processes in Plasma* (1970).
4. O. C. GHEORGHIU, Thèse (Inst. Politech. Bucharest) (1967).

Primit la redactie în 8-X, 1976

ANALELE UNIVERSITĂŢII BUCUREŞTI, FIZICĂ, XXVI, 1977, pag. 33—35

THE STUDY OF THE ELECTRON VELOCITY DISTRIBUTION FUNCTION BY A PULSE TECHNIQUE.*

A.V.GROSSU
Faculty of Physics, University of Bucharest**

Abstract: In this paper is exposed a pulse technique of the determination of the second derivative of the electronic current to a probe. It presents the working method choosed, the advantage of the method, its domain of use. It is discussed the experimental device and the results obtained for the negative glow of the glow discharge.

1. Introduction

The knowing of the electron distribution function presents a special use in the understanding of the fundamental processes which are ruling different region of a glow discharge. It is also a helpful device for the determining of the limits of the diagnosis methods.

2. The working system

The theoretical study of the electronic current to a probe based on the assumption of an isotropic velocity distribution function gives the following equation :

$$\frac{d^2i}{dv^2} = \frac{e^2nS}{4m} F\left[\left(\frac{2ev}{m}\right)^{1/2}\right]\frac{1}{U} \tag{I}$$

where : i	electronic current
$U = V_p - V_s$; V_p	plasma potential, V_s probe potential
e, m	charge, mass of the electron
S	collecting surface
n	electron concentration
$F\left[\left(\frac{2eU}{m}\right)^{\frac{1}{2}}\right]$	velocity distribution function of the electrons

It can be seen that the study of the electron distribution function is connected to the knowing of the second derivative of the electronic current to a probe. The graphic differentiation is not by its nature too precise and the method of superposing of a small alternating voltage presents difficulties when is applied to an unstable plasma.

The method used in this paper overcome this difficulties. It is a Kagan method suited to the experimental conditions of the negative glow. The working principle is based on the superposing of a sawtooth voltage on the probe continuons voltage in the electronic domain of the characteristics and the simultaneous display of the second derivative and the sawtooth voltage on the screen of an X—Y oscilloscope.

---

[*] The theoretical study of the electronic current to a probe has been presented in 2 July, 1976 at the Session of the Central Institute of Physics, Bucharest.

[**] National Centre of Physics, P. O. Box 5211, Măgurele, Bucharest

The experimental device used is reprezented in the following figure :

The input pulse is given by the time base B of the oscilloscope BM340.

The voltage generator SIT 5003 is used for the choosing of the working point in the electronic domain of the probe characteristics.

The differential electronic device is built from two similar RC cells having the time value $\tau_{max} = 0,1$ ms The calculation of the differential condition was made for the ground frecvency of the input pulse.

In the same time a Sloane-McGregor device is used for the testing point by point the second derivative.

The discharge tube which is shown in figure 1. at the scale I/8cm is built from pyrex glass having one collecting probe placed as in the above figure.

The supply of the dischage tube is ensured by SIT 5060 voltage generator through a resistance of 2×23KΩ.

The vacuum system is represented by a vorvacuum pump, a diffusion pump the pressure being measured by the electronic tubes ΛM2, ΛT2.

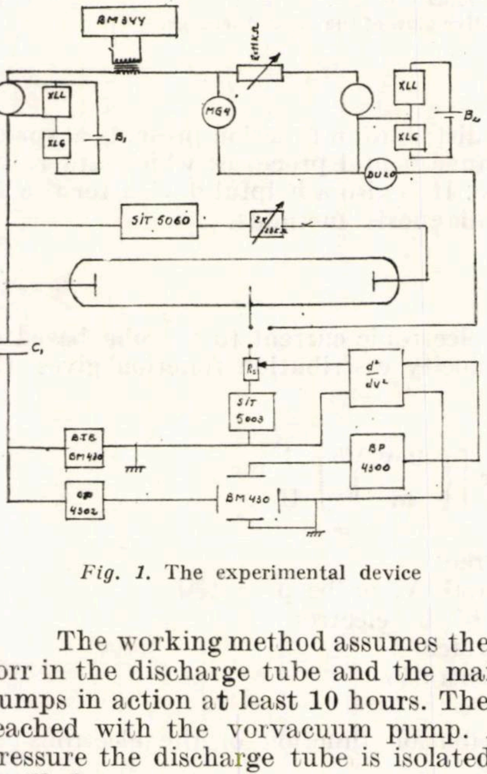


Fig. 1. The experimental device

The working method assumes the reaching of the pressure of 6.10^{-6}— torr in the discharge tube and the maintaining of this pressure with the pumps in action at least 10 hours. The working pressure of 3.10^{-2} torr is reached with the vorvacuum pump. After the fixing of the working pressure the discharge tube is isolated. The suplly voltage is increased untill the negative glow covers the region of the collecting probe. After a short period the discharge tube is connected to the Sloane-McGregor device and the desired signal is obtained. A special care must be taken to have the suitable sign of the signal. By using the discharge tube in the Kagan device and on the screen of the oscilloscope is displayed the second derivative of the electronic current.

3. The discussion of the results

The useful signal of the desired shape is the single one on the screen of the oscilloscope which is sensitive at the modification of the probe continuous voltage. It is affected by the decreasing of the probe continuons voltage and dissapeared by passing through the floating voltage of the probe. At this point equation (I) is useless for this method.

The cleanliness of the discharge tub is essential for the obtaining of the desired signal. It can be proved that after 50 hours of working of the discharge tube the signal is roughly affected, although all the experimental conditions have not changed. In the same time the picture on the screen of the oscilloscope is strongly changed by unsynchronized pulses.

In the following figure it is shown the picture on the screen of the oscilloscope.

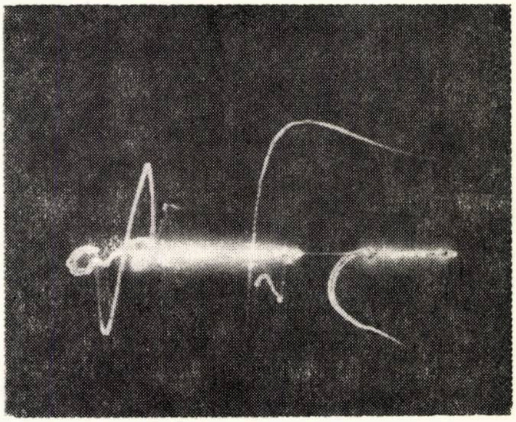


Fig. 2. The second derivative of the electronic current displayed on the screen of the oscilloscope.

The working constants are the following:

$$U_{d,t} = 2{,}1 \text{ kv}; \; I_{d;t} = 1\text{mA}; \; U_p = 10\text{v(Tr)} : \; f = 2{,}5 \text{ KHz [BM344]}$$

$$: p = 2.10^{-2} \text{ torr}; \; I_c = 130 \text{ mA[VIT1A]}$$

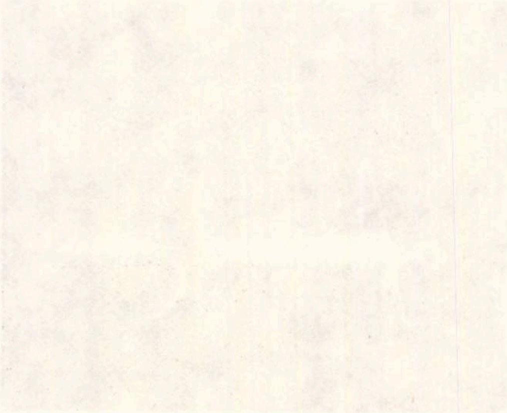
The possibility of measuring in the same time with Kagan and Sloane-McGregor devices and the behaviour of the signal at the changing the continuous probe voltage are testing the presence of the desired signal.

REFERENCES

1. SLOANE R. H., Mc GREGOR E. Phil. Mag. 18, 193, 1934
2. BOYD R. L. F., TWIDDY N. D. Nature, 173, 633, 1954
3. BOYD R. L. F., TWIDDY N. D. Proc. Roy. Soc. London 250, 53, 1959
4. KAGAN J., FEDOROV V. D.A.N. ГLXXVI, 76, 215, 1951
MALISEV G., GAVALLAS L. A.
5. MEDICUS G., WEHNER G. Phys. Rev., 82, 570, 1951
6. VASILIU V., NOVGORODOV M. Z., SVIRIDOV A. G., SOBOLEV N.N. St. Cerc. Fiz. 26, 2, 1974, 26, 4, 1974

Primit la redacție în 8—X—1976

The [illegible] of the [illegible] the [illegible] of the [illegible] 50 [illegible] of the [illegible] experimental [illegible] [illegible] [illegible]



The [illegible] are the following:

[illegible] I_e [illegible] 10 [illegible]

[illegible] ; I_e = 150 mA; [illegible]

The possibility of [illegible] same time [illegible] [illegible] and the [illegible] the conditions [illegible]

[illegible]

[illegible]

ANALELE UNIVERSITĂȚII BUCUREȘTI, FIZICA, XXVI, 1977, pag. 37—40

A LOOK AT POLYMERIC MESOMORPHISM

I. C. PETREA, L. GEORGESCU

Faculty of Physics, University of Bucharest*

Synopsis

Certain polymeric materials do not show a single transition, but rather a multitude of transitions involving new phases. The simmetry properties of these phases and the physical factors are intermediate between those of a liquid and those of a crystal.

A surprising number of polymers are known to exhibit mesomorphic behaviour. Thermotropic mesophases, amphiphilic compounds may give rise to associations and to mesomorphic behaviour, either in the presence of a selective solvent, or as a pure phase; the latter is the case for certain block copolymers, which are usually in the mesomorphic state. Block copolymers crystalize or stay in the amorphous state. In suitable solvents, in concentrated solutions a number of synthetic polypeptides give mesophases. Similar states are found also with DNA (deoxyribonucleic acids) and with TMV (tobacco mosaic virus).

The object of this paper is to deal some organizational and structural problems associated with overall morphology and geometry of mesomorphic polymers.

We have tried to insert qualitative discussions than equations whenever possible.

Anisotropy. Macroscopic polarizability.

The long chain nature of polymer molecules leads to the possibility of non-random distribution functions of monomeric units. Usually, the polarizability of a monomer unit differs in various directions, like the polarizability of a simple organic molecule. In glassy polymers, in flowing polymer solutions or melt the macroscopic polarizability can be anisotropic to a variable extent.

In polymer crystal the macromolecular chains lie parallel to one another, so that the crystal polarizability in this direction is different from that in other directions. The electronic polarizability is anisotropic and tends to be greater along covalent chemical bonds of chain than transverse to them.

For a discussion of the macroscopic polarizability of mesomorphic compounds is necessary to take into account that the refractive index n depends on the total polarizability of the molecule or monomeric units.

The polarizability of the monomer unit is a symmetric second rank tensor α. The induced electric dipole p in each monomer unit is, in general, not in the direction of the local electric field E' and depends on the orientation in space of the monomer unit

---

[*] National Center of Physics, P.O.Box 5211 Măgurele — Bucharest

$$p_i = \alpha_{ij} E_j \tag{1}$$

(is assumed summation over the repeated suffix, and in general, α_{ij} is different for each monomer unit).

The polarizability tensor has two invariants, quantities whose magnitudes are unafected by the orientation of molecule. These are the mean polarizability $\bar{\alpha} = \frac{1}{3}(\alpha_{11} + \alpha_{22} + \alpha_{33})$ which determines the mean refractive index $\bar{n}$ of the material, and the square of the anisotropy

$$\gamma^2 = \frac{1}{2}\,[(\alpha_{11} - \alpha_{22})^2 + (\alpha_{11} - \alpha_{33})^2 + (\alpha_{22} - \alpha_{33})^2 + 3(\alpha_{12}^2 + \alpha_{13}^2 + \alpha_{23}^2) \tag{2}$$

If the distribution of monomer units is not spherically symmetric, then on a macroscopic scale the polarizability will be anisotropic. By a suitable choice of axes (1) the polarizability tensor will be reduced to a diagonal form :

$$\begin{bmatrix} \alpha_1 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_2 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_3 \end{bmatrix} \tag{3}$$

The three principal refractive indices n_1, n_2 and n_3 are given by substituting α_1, α_2 and α_3 in the Lorentz-Lorenz formula :

$$\frac{\bar{n}^2 - 1}{\bar{n}^2 + 2} = \frac{N\bar{\alpha}}{3\epsilon_0} \tag{4}$$

where ϵ_0 is the permitivity of free space, and $N = N_A\rho/M_0$ represents the number of monomer units per unit volume for a bulk polymer of density and monomer unit molecular weight M_0 ; $N_A = 6.023 \times 10^{23}$ is Avogardo's number.

The differences in the principal refractive indices $n_1 - n_2$, $n_1 - n_3$, etc., are known as the birefringences of the anisotropic material. Even if a material has zero mean anisotropy, it may well a non-zero mean square anisotropy $\langle \gamma^2 \rangle$. Single σ bonds are assumed to be axially simmetric so that $\alpha_2 = \alpha_3$ and the anisotropy is simply $\alpha_1 - \alpha_2$.

The aditivity of bond polarizabilities is a useful first approximation (Denbigh, 1940) specially for amorphous polymers and it is the basis of the molecular theory of optical properties.

The principal axes of bond polarizabilities are usually assumed to be in the direction of the bond and perpendicular to it.

In order to explain the polarizability of molecule Denbigh introduced a scheme in which the polarizability of the molecule was the sum of the polarizabilities of the chemical bonds within it.

The polarizability of a monomer unit is then calculated by transforming the probabilities of all the bonds into one particular set of cartesian axes and summing the components :

the x_i-axis of bond i is along the bond in the direction of bond i + 1, the y_i axis, which forms an acute angle with bond i − 1, is in the plane containing i−1 and i, and z_i-axis completes the right-handed set.

The mutual orientation of the axes of bonds i and i + 1 is defined by θ_i (the supplement of the bond angle) between x_i and x_{i+1} and φ_i the angle of rotation about bond i (if bonds i − 1, i and i + 1 are in the planar trans-form $\varphi_i = 0$; bond i must be rotated by $\varphi_i - \pi$ in a right-handed screw for axis z_i to coincide in direction with z_{i+1}).

The polarizability of bond i in the axis of bond i − 1 is then

$$T_i \begin{bmatrix} \alpha_1 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_2 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_3 \end{bmatrix} T_i^T \tag{5}$$

where

$$T_i = \begin{bmatrix} \cos\theta_i & \sin\theta_i & 0 \\ \sin\theta_i \cos\varphi_i & -\sin\theta_i \cos\varphi_i & -\sin\varphi_i \\ \sin\theta_i \sin\varphi_i & -\cos\theta_i \sin\varphi_i & -\cos\varphi_i \end{bmatrix} \tag{7}$$

and T_i^T is the transpose of T_i formed by interchanging rows and columns of the matrix.

In the axis of the first bond (for a complex molecule) the polarizability is the sum of terms of the form

$$T_1 T_2 \ldots T_i \, \alpha_i \, T_i^T \ldots T_2^T T_1^T \tag{8}$$

The polarizability of the i-th bond is transformed bond-by-bond back to the first bond.

We do not want to consider here the case of light scattering from isolated polymer molecules in dilute solution. The theoretical complexity increases as the degree of approximation to the real behaviour improves; a good qualitative picture of the optical properties of mesomorphic polymers and quantitative agreement with experiment requires the complexities of fixed interbond angles and the rotational isomeric model. Kuhn and Grün, in 1942, overcame the difficulty of calculating the optical anisotropy of a chain with fixed θ : by the expedient of replacing a number of monomer units by a single statistical chain segment. The angular distribution of the n segments of length l in the chain was calculated by statistical techniques.

Structural and organizational problems in the mesomorphic state.

In the last time electron microscopy and low-angle X-ray diffraction techniques have been successfully used to study the ability to organize and the relation between moleculare structure and mesomorphic behaviour, of certain polymeric materials. Block copolymers, e.g., are usually in the mesomorphic state. It is now well etablished that their structure consists of blocks localizated within distinct microdomains periodically distributed in space.

Intimately interdispersed, these microdomains are found to be related to one another in a very regular and periodic geometrical fashion (2). The ability of block copolymers to keep the characteristics of their blocks has been used in technology to produce physically vulcanized and moldable rubbers, high-impacts plastics etc.

A series of polycaprolactone- polyethyleneoxide-polycaprolactone triblock copolymers have been studied by means of low-angle X-ray diffraction and dilatometry (3, 4). In this case the crystallizable blocks crystallize, producing a lamellar structure. The detailed architecture corresponds to a periodical pile-up of alternating polyethyleneoxide and polycaprolactone layers, each of which is formed of a central sublayer of crystalline polymer inserted between two sublayers of amorphous material. The overal structure of the system depend very much on circumstances. Four types of structure have been identified to date for block copolymers : the lamellar, the cylindrical, the spherical and the inverse cylindrical. Now the question arises of wheter a given block copolymer system is capable of taking up all these structures and, if such is the case, of how the occurence of a given structure depends on the relative lengths of the blocks and the solvent content of the system.

It is of interest to note that the overal width of the solvent concentration range in which the mixture is mesomorphic (not isotropic solution) decreases rapidly as the total molecular weight of the polymer decreases. In the lamellar structure the interface between microdomains is a plane, and the lateral space offered to the blocks on either side of the interface is of comparable importance. This type of structure occurs in copolymers whose blocks are approximately of the same molar volume.

Solvent added to organized block copolymers are usually assumed to be located preferentially or exclusively within microdomains containing the blocks for which show a better affinity (5). This description permits one to calculate the value of structural parameters such as size of microdomains or lateral packing areas of macromolecules at the interface.

REFERENCES

[1] A. D. JENKINS, N. J. MILLS, *Polymer science-a materials science handbook*, vol. 1, chapter 7, 491 — 511, North-Holland Pub. Comp., London, 1972.

[2] A. E. SKOULIOS, reprinted from Block and Graft Copolymers, 1973

[3] V. LUZZATI, H. MUSTACCHI, and A. SKOULIOS, *Structure of the liquid-Crystal Phases of some soap and water systems*" Discuss Faraday Soc., 25, 1958, 43.

[4] A. SKOULIOS, *The structure of concentrated aqueous soap solutions*, Advan, Colloid Interface Sci., 1, 79, 1967.

[5] GROSSIUS P., GALLOT Y., SKOULIOS A., *Copolymères séquencés polystyrene polyvinylpyridine : synthèse caractérisation et étude des phases mésomorphes*. Makromol. Chem. 127, 94, 1969.

Primit la redacție in 20—XII—1976

ANALELE UNIVERSITĂȚII BUCUREȘTI, FIZICĂ, XXVI, 1977, pag. 41—46

THE DYNAMIC STUDY OF THE MACROMOLECULAR SYSTEMS ON THE BASIS OF GLAUBER'S THEORY

L. GEORGESCU, I. C. PETREA
Faculty of Physics, University of Bucharest*

Abstract: On the basis of a master type equation it was calculated for a finite and infinite macromolecular chain the probabilities and the correlations of the segments that determine a certain configuration of a chain at a certain moment. Glauber's theory applied to the spin systems was generalised and used for macromolecular systems.

1. Introduction

The distribution function of a macromolecular chain in the absence of the external forces, and in the absence of any restricted potential, is a Gaussian function [1 — 2]. This function was established on the basis of „random flight" hypothesis of Rayleigh [3]. Later, the macromolecular chains have been studied in the frame of cooperative phenomena [4 — 5], Ising's model being extended from ferromagnets to binary mixtures [6] as well as to macromolecular binary solutions [7].

In these works, the macromolecular systems are in thermodynamic equilibrium and because of that neither the passing probability of a configuration evolution in time are not studied.

For a system made of spins, Glauber has given a theory developed on the basis of an equation of master type [8] and establishes the differential equations of master type [8] and establishes the differential equations of passing probabilities from a state of the spins to another and the solutions of these equations.

In the present paper Glauber's theory is generalized in the sens that it is extended to the macromolecular chains. The differential equations satisfied by the characteristic probability of a macromolecular segment as well as the macromolecular chain in totality, finite or infinite, were established. At the same time, the correlations, the equations and the respective solutions were taken into consideration.

2. Single-segment system

We consider a macromolecular chain, without external forces, made of $N + 1$ structural units, with N bonds. The structural units may be chosen arbitrarily, so that the bonds may be statistical segments too. Because of that we'll call segments the bonds between the structural units

We shall project the macromolecular chain on OZ axis and we consider a single segment σ, that may have on OZ axis either σ^+ projection or σ^-, as in Fig. 1. We denote by $p(\sigma^+, t)$ the probability of the segment σ to have σ^+ projection on OZ axis at the time t, and by $p(\sigma^-, t)$ the probability to have the projection σ^- at the time t. These probabilities satisfies the identities

---

* National Center of Physics P.O.Box 5211, Măgurele, Bucharest.

$$p(-\sigma^+, t) = p(\sigma^-, t), \tag{1}$$

$$p(-\sigma^-, t) = p(\sigma^+, t),$$

with normalization condition

$$p(\sigma^+, t) + p(\sigma^-, t) = 1. \tag{2}$$

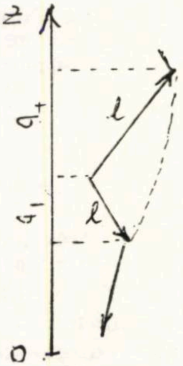


Fig. 1

The probability $p(\sigma^+, t)$ satisfies the differential equation

$$\frac{d}{dt} p(\sigma^+, t) = -\frac{1}{2} \lambda p(\sigma^+, t) + \frac{1}{2} \lambda p(-\sigma^+, t) =$$

$$= -\lambda p(\sigma^+, t) + \frac{1}{2} \lambda, \tag{3}$$

where λ is the rate per unit time that the segment σ makes transitions from σ^+ state to the σ^- one. Similarly, the probability $p(\sigma,^- t)$ satisfies the equation

$$\frac{d}{dt} p(\sigma^-, t) = -\lambda p(\sigma^-, t) + \frac{1}{2} \lambda. \tag{4}$$

If

$$P(t) = p(\sigma^+, t) - p(\sigma^-, t), \tag{5}$$

then the probability P(t) can be written either as a function of $p(\sigma^+, t)$ only, or as a function of $p(\sigma^-, t)$, so that

$$P(t) = 2p(\sigma^+, t) - 1 = 1 - 2p(\sigma^-, t). \tag{6}$$

Introducing the relation (6) into (3) or (4), we get the differential equation for a single segment

$$\frac{dP(t)}{dt} = -\lambda P(t), \tag{7}$$

with the solution

$$P(t) = P(o) e^{-\lambda t}. \tag{8}$$

If we pass again from the probabilities $p(\sigma,^+ t)$ and $p(\sigma^-, t)$ and from here further to the $p(\sigma, t)$ one, we obtain the expressions

$$p(\sigma, t) = \frac{1}{2}\left[1 + \frac{\sigma}{\sigma^+} P(t)\right] = \frac{1}{2}\left[1 - \frac{\sigma}{\sigma^-} P(t)\right], \tag{9}$$

where we took into account the identities (1.) and the fact that the probability $p(\sigma, t)$ satisfies a similar equation «to (3.) or (4.) ones.»

3. Many-segment system

We'll consider now the macromolecular chain in totality, made of N segments, characterised by the total probability $p(\sigma_1, \ldots \sigma_N, t) = p(\{\sigma_N\}, t)$.
We denote by $\Omega_j(\sigma_j)$ the probability per unit time that the j-th segment flips from the value σ_j to $-\sigma_j$ while the others remain momentarily fixed. From the definition it results that

$$\Omega_j(\sigma_j) = \frac{1}{2}\lambda\left[1 - \frac{1}{2}\alpha\,\sigma_j\,(\sigma_{j-1} + \sigma_{j+1})\right]. \tag{10}$$

where α is a parameter that cannot exceed unity. This parameter characterises the interacting between the neighbour segments. Really, if we consider Ising's model [9], then $H = -J\sum_i \sigma_i\sigma_{i+1}$, where J is the interaction parameter. The parameter α is however directy connected to the interaction parameter J [8],

$$\alpha = \operatorname{th} 2\beta J, \tag{11}$$

where $\beta = 1/kT$.

The probabilities Ω_j can be written more simplified if we consider the valence angle as being constant and the segments having the same length $|\vec{l}_j| = l_j$. In this case the macromolecular chain, with respect to OZ axis, can be set in three distinct variant only, see Fig. 2. The case II from Fig. 2 is more frequently met, in which the case III may also be included. For the three cases the relation (10) takes the simplified form

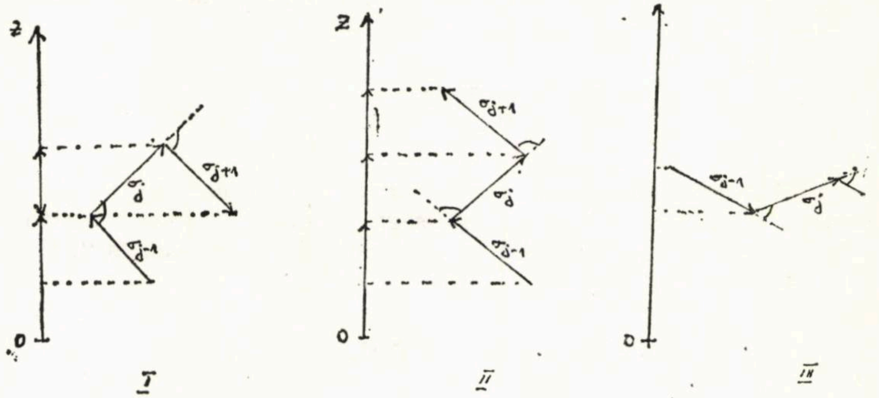


Fig. 2

$$\Omega_j^{I}(\sigma_j) = \frac{1}{2}\lambda,$$

$$\Omega_j^{II}(\sigma_j) = \frac{1}{2}\lambda(1 - \alpha\,\sigma_j^2), \tag{12}$$

$$\Omega_j^{III}(\sigma_j) = \frac{1}{2}\lambda(1 + \alpha\,\sigma_j^2).$$

Nevertheless we'll use the expression of $\Omega_i^{II}(\sigma_j) = \Omega_j(\sigma_j)$ only because it represents the most frequent case,

$$\Omega_j(\sigma_j) = \frac{1}{2}\lambda(1 - \sigma_j^2 \mathrm{th}^2 \beta J). \tag{13}$$

The probability P(t) that characterises a single segment can by generalised for the macromolecular chain like that

$$P_j(t) = \frac{1}{\sigma_j^+} \sum_{\{\sigma_N\}} \sigma_j p(\{\sigma_N\}, t). \tag{14}$$

Because the neighbour segments can interact, but at the same time there are also corrlations between them, we can introduce a new function of probability that is able to characterise the correlations

$$c_{jk}(t) = \frac{1}{\sigma_j^+ \sigma_k^+} \sum_{\{\sigma_N\}} \sigma_j \sigma_k p(\{\sigma_N\}, t), \tag{15}$$

where $c_{jj} = 1$ represents the normalization condition, equivalent to the relation, (2.), see Annex 1.

As a function of the quantities $P_j(t)$ and $c_{jk}(t)$ the total probability $p(\{\sigma_N\}, t)$ can be expressed as

$$p(\{\sigma_N\}, t) = \frac{1}{2^N}\left[1 + \sum_j \frac{\sigma_j}{\sigma_j^+} P_j(t) + \sum_{j,k} \frac{\sigma_j \sigma_k}{\sigma_j^+ \sigma_k^+} c_{jk}(t) \ldots\right], \tag{16}$$

where we'll restrain the terms of first order only in correlation (the most approached neighbours). For a single segment N=1 and the relation (16.) becomes identical with the relation (9) Similarly as in section 2, the probability (16.) satisfies the differential equation

$$\frac{d}{dt}(\{\sigma_N\}, t) = -2 \sum_j \Omega_j(\sigma_j) p(\{_N\}, t), \tag{17}$$

that is a master type equation. Multiplying the equation (17) by σ_k/σ_k^+ and summing for σ, we get

$$\frac{d}{dt'} P_k(t) = -P_k(t) + \frac{1}{2}\alpha \sigma_k^+(\sigma_{k-1}^+ c_{kkk+1} + \sigma_{k+1}^+ c_{kkk+1}), \tag{18}$$

where $t' = \lambda t$ and

$$c_{jkl}(t) = \frac{1}{\sigma_j^+ \sigma_k^+ \sigma_l^+} \sum_{\{\sigma_N\}} \sigma_j \sigma_k \sigma_l p(\{\sigma_N\}, t), \tag{19}$$

with $c_{jjj} = P(t)$, see Annex I.

For the particular cases II and III from Fig. 2 $\sigma_{k+1}^{+} = \sigma_{k-1}^{-} = \sigma_k^{+}$ and the equation (18), takes the simplified form

$$\frac{d}{dt'} P_k(t) = - P_k(t) + \frac{1}{2} \alpha \, \sigma_k^{+2} [P_{k-} (t) + P_{k+1} (t)] \tag{20}$$

with the solution

$$P_k(t) = e^{-\lambda t} \sum_{l=1}^{N} \sum_{j=-\infty}^{\infty} P_l(0) \, I_{k-l+jN} (\lambda \alpha t), \tag{21}$$

with $I_n(x) = i^{-n} J_n(ix)$, where $J_n(ix)$ are the Bessel functions of imaginary argument [10].

If we suppose the macromolecular chain as being made of an infinite number of segment s then the solution (21) takes the simplified form

$$P_k(t) = e^{-\lambda t} \sum_{l=-\infty}^{\infty} P_l(0) \, I_{k-l} (\lambda t \alpha). \tag{22}$$

In the same manner, from the equation (17), if we also consider the term from the relation (16), i. e. if we take into account the correlations c_{jk} too, we obtain the differential equation

$$\frac{d}{dt'} c_j(t) = - 2c_j(t) + \alpha \sigma^{+2}_j [c_{j+1}(t) + c_{j-1}(t)], \tag{23}$$

where $c_j = c_{k,\, k+j}$. The equation (23) admits a solution of the form

$$c_j(t) = \gamma^j + e^{-2\lambda t} \sum_{l=1}^{\infty} [\alpha_l(0) - \gamma^l] \{I_{j-1}(2\alpha \, \sigma_j^{+2}(t) - I_{j+1}(2\alpha \, \sigma_j^{+2}(t)\}, \tag{24}$$

where γ is the short-range order parameter.

The solutions (22.) and (24.) are reffering at the same time t, but they can be expressed as well at different times, for instance [8],

$$P_j(t') = \frac{1}{\sigma_j^{+}} \sum_{\{\sigma'_N\}} \sigma_j p(\{\sigma'_N\} \,|\, \{\sigma'_N\}, t'), \qquad 25.$$

but in this case is necessary the introduction of the conditioned probabilities $p_j(\{\sigma_N\} \,|\, \{\sigma'_N\}, t)$.

4. Conclusions

A macromolecular chain can be studied with a master type equation by generalising the theory of Glauber for spins. In section 2 a single segment from the chain is considered and the probability of passing of the segment from a state to another one, as a function of the probability P(t) definite by the relation (5.) is calculated. Similarly, in section 3, by considering the probabilities (14.) and the correlation probability (15.) the equations that satisfy these functions and their solutions have been established, for both a finite and an infinite chain. These solution have been particularised for a chain made of segments with fixed valence angles.

Annexe I

$$c_{jk} = \frac{1}{\sigma_j^+ \sigma_k^+} \sum_{\{\sigma_N\}} \sigma_j \, \sigma_k \, p \; (\{\sigma_N\}, t),$$

and

$$c_{jj} = \frac{1}{\sigma_j^+ \sigma_j^+} \left[\sigma_j^+ \sigma_j^+ \, p(\{\sigma_N^+\},(t) + \sigma_j^+ \, \sigma_j^+ \, p(\{\sigma_N^-\}, t) \right] =$$

$$= (p\{\sigma_N^+\}, t) + p(\{\sigma_N^-\}, t) = 1,$$

because $\sigma_j^- = - \sigma_j^+$.

$$c_{jkl} = \frac{1}{\sigma_j^+ \, \sigma_k^+ \, \sigma_l^+} \sum_{\{\sigma_N\}} \sigma_j \sigma_k \sigma_l \, p \; (\{\sigma_N\},t),$$

and

$$c_{jjj} = \frac{1}{\sigma_j^+ \, \sigma_j^+ \, \sigma_j^+} \left[\sigma_j^+ \sigma_j^+ \sigma_j^+ p(\{\sigma_N^+\}, t) + \sigma_j^- \sigma_j^- \sigma_j^- p\,(\{\sigma_N^-\},t) \right] =$$

$$= p(\{\sigma_N^+\}, t) - p(\{\sigma_N^-\}, t) = P(t).$$

BIBLIOGRAPHY

1. CH. TANFORD, *Physical Chemistry of Mecromolecules*, John Wiley, New York, London, 1963
2. I. PETREA, *Termodinamica statistică a macromoleculelor* E.D.P., Bucureşti, 1968.
3. W. KUHN, Kolloid Z., 68, 2, 1934
4. M. V. VOLKENSTEIN, *Conformational Statistics of Polymeric Chains, Intersciences Publishers* New-York, London, 1963
5. T. M. BIRSTHEIN and O. B. PTITSYN, *Conformaţii macromolecul*, Moskva, 1964
6. F. N. GORDON and E. W. MONTROLL, Rev. Mod. Phys., 25, 353, 1953
7. L. GEORGESCU, Polymer, 16, 355, 1975
8. R. J. GLAUBER, J. Math. Phys., 4, 294, 1963
9. S. G. BRUSH, Rev. Mod. Phys., 39, 883, 1967
10. N. I. VILENKIN, *Speţialnaia funcţii i teoria predstavlenii grupp*, Moskva, 1965.

Primit la redacţie în 20—XI—1976

ANALELE UNIVERSITĂȚII BUCUREȘTI, FIZICĂ, XXVI, 1977, pag. 47—51

DETERMINAREA UNOR PARAMETRI FIZICI AI AMESTECULUI BINAR LICHID DE ACID ACETIC-DIMETILSULFOXID

CLEOPATRA GHERBANOVSCHI

Facultatea de Fizică, Universitatea din București*

Résumé : On a mésuré la densité, la viscosyté dynamique et la vitese de propagation d'ultrason a 30 Mhz dans le mélange binaire liquide acidacetique-dimethylsulphoxide pour les concentratons 0,2 à 0,8 m. de l'acid acetique, dans un large interval de temperature. On a calculé la comprésibilité adiabatique et le coeficient thérmique de dilatation. On donne aussi les dépendences avec la temperature de ces paramétres physiques.

În ultimii ani, în scopul obținerii de noi date asupra structurii amestecurilor lichide, au apărut numeroase lucrări în care se determină diferiți parametri fizici în funcție de concentrația amestecului la diferite temperaturi.

Orice abatere de la idealitate a acestor parametri în funcție de concentrație, indică, după părerea unanimă a autorilor, o interacțiune între moleculele componenților amestecului. După felul abaterii, unii autori încearcă să precizeze natura complecșilor formați în amestecurile studiate. E firesc, însă, că aceste păreri diferă de la autor la autor, tocmai datorită faptului că în studiul actual datele obținute nu pot duce la o părere unanimă. De aceea orice investigare cît mai completă, realizată prin extinderea parametrilor ce se măsoară și a intervalelor de temperatură, este în măsură să furnizeze noi date care să contribuie la o cunoaștere mai aprofundată.

Date experimentale

S-au măsurat densitatea, vîscozitatea dinamică și viteza de propagare a ultrasunetului în amestecurile binare lichide de acid acetic-dimetilsulfoxid în concentrațiile 0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 părți molare acid acetic. Pe baza datelor obținute s-au determinat compresibilitățile adiabatice.

Substanțele folosite au fost purificate prin metodele specifice fiecăreia din ele și gradul de puritate a fost controlat prin măsurarea densității și indicelui de refracție la 20°C, precum și a temperaturii de topire.

Densitatea s-a măsurat prin metoda picnometrului cîntăririle făcîndu-se cu o precizie de $\pm 10^{-4}$g. Vîscozitatea dinamică s-a determinat cu un vîscozimetru Ubbelohde cu o eroare de 4%.

Viteza de propagare a ultrasunetului a fost determinată la 30 MHz prin metoda interferometrică, pe o instalație de impulsuri realizată în Laboratorul de amestecuri a Facultății de Chimie a Universității din Moscova /1/. Viteza de propagare a ultrasunetului s-a determinat cu o eroare de 0,33%. Modul de calcul al erorilor este amănunțit expus în /2/. În tabelele I, II și III sînt date valorile parametrilor fizici obținuți.

---

* Centrul Național de Fizică, C.P.5211, Măgurele—București

Tabelul I

Densitatea amestecurilor acid acetic-dimetilsulfoxid

Concentrația	ρ g/cm^3		
	20°C	40°C	60°C
DMSO	1,1000	1,0860	1,0720
0,2	1,0975	1,0845	1,0715
0,4	1,0941	1,0821	1,0701
0,6	1,0905	1,0767	1,0629
0,8	1,0761	1,0621	1,0481
acid acetic	1,0489	1,0265	1,0041

Tabelul II

Valorile coeficienților de vîscozitate dinamică pentru amestecurile acid acetic-dimetilsulfoxid

Concentrația	η cp						
	– 60°C	– 40°C	– 20°C	0°C	20°C	40°C	60°C
DMSO	—	—	—	—	2,14	1,37	0,96
0,2	—	—	—	3,43	2,27	1,42	0,94
0,4	—	19,45	7,36	3,76	2,70	1,59	1,05
0,6	187,5	33,80	9,63	4,22	3,08	1,71	1,09
0,8	—	—	—	3,67	2,99	1,99	1,28
acid acetic (3)	—	—	—	—	1,21	0,87	0,64

Tabelul III

Valorile vitezei de propagare a ultrasunetului în amestecurile acid acetic-dimetilsulfoxid la 30MHz

Concentrația	c_0 m/s, f = 30 MHz					
	– 40°C	– 20°C	0°C	20°C	40°C	60°C
DMSO	—	—	—	1 509	1 446	1 365
0,2	—	—	1 541	1 484	1 414	1 349
0,4	—	1 566	1 495	1 440	1 375	1 313
0,6	1 604	1 520	1 443	1 388	1 323	1 270
0,8	—	—	1 364	1 301	1 231	1 198
acid acetic	—	—	—	1 149	1 080	1 010

Pentru aceste amestecuri, densitățile au fost determinate de autorii lucrărilor /4, 5/. Rezultatele noastre coincid. Pentru vîscozitatea dinamică, domeniul de temperatură a fost extins de la temperatura de îngheț a fiecărei concentrații pînă la 60°C. Confruntînd rezultatele noastre cu datele existente în literatură pentru temperaturi mai mari ca 0°C /4, 5, 6/, în limitele erorilor experimentale datele coincid.

Înafara lucrării /7/, în care viteza de propagare a ultrasunetului în aceste amestecuri e determinată la 400 kHz și temperatura de 25°C, n-am întîlnit alte date cu privire la acest parametru. Recalculînd pe baza coeficientului de tempeatură al vitezei datele noastre obţinute la 20°C şi comparînd cele două date, am obţinut o foarte bună concordanţă.

În graficele 1, 2 şi 3 este reprezentată dependenţa de concentraţie a densităţii, vîscozităţii dinamice şi a vitezei de propagare a ultrasunetului. În toate graficele se observă o abatere pronunţată de la idealitate. După cum se observă, dependenţa vîscozităţii dinamice de concentraţie are un maxim profilat în jurul concentraţiei de 0,6 părţi molare acid acetic la 0°C, maxim ce se deplasează cu creşterea temperaturii spre concentraţii mai mari în acid acetic. Astfel de maxime sînt, în general, interpretate ca manifestări ale formării complecşilor de molecule acid acetic-dimetilsulfoxid. Faptul că odată cu creşterea temperaturii maximul se deplasează este un indiciu al instabilităţii complecşilor formaţi.

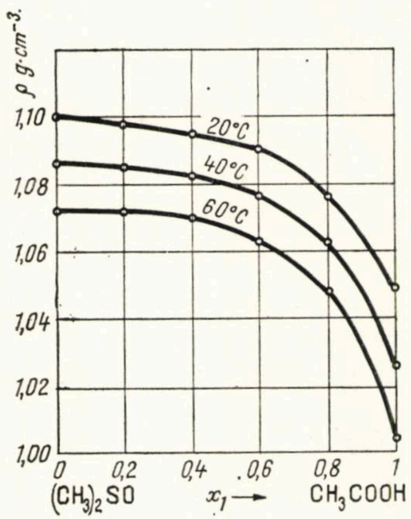


Fig. 1

Pe baza datelor experimentale obţinute, s-au calculat compresibilitatea adiabatică β_{ad} şi coeficientul de dilatare termică α.

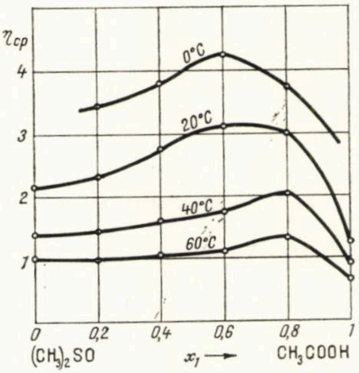


Fig. 2

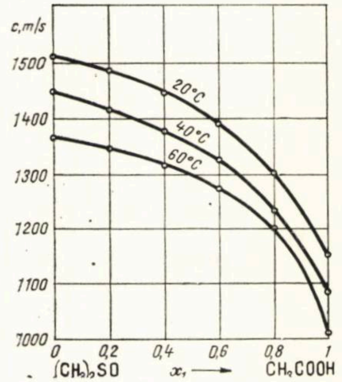


Fig. 3

Compresibilitatea adiabatică s-a calculat pe baza formulei

$$\beta_{ad} = \frac{1}{\rho\, c^2}$$

iar datele obţinute sînt trecute în tabelul IV.

Tabelul IV

Valorile compresibilității adiabatice pentru amestecul acid acetic-dimetilsulfoxid

Concentrația	β ad$\cdot 10^{12}$ cm^2 dyn^{-1}					
	– 40°C	– 20°C	0°C	20°C	40°C	60°C
DMSO	—	—	—	39,9	44,0	50,1
0,2	—	—	38,0	41,4	46,1	51,3
0,4	—	36,8	40,6	44,1	48,9	54,2
0,6	34,8	39,2	43,8	47,6	53,1	58,3
0,8	—	—	49,6	54,9	62,1	66,5
acid acetic	—	—	—	72,2	83,5	97,6

Dependența lui β_{ad} de concentrație e redată de graficul 4.

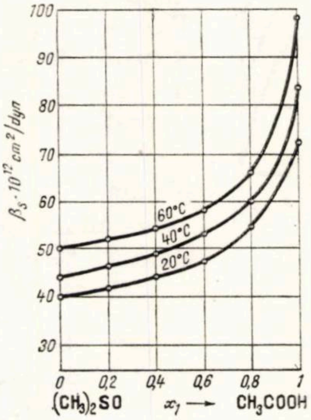


Fig. 4

α s-a calculat pe baza datelor obținute pentru densitate, din relația $\frac{1}{\rho}\frac{\partial \rho}{\partial t}$ și rezultatele sînt trecute în tabelul V.

Tabelul V

Concentrația	$\alpha \cdot 10^3$ grd^{-1}						
	– 60°C	– 40°C	– 20°C	0°C	20°C	40°C	60°C
DMSO	—	—	—	—	0,636	0,644	0,652
0,2	—	—	—	0,588	0,592	0,599	0,606
0,4	—	0,536	0,542	0,545	0,548	0,554	0,560
0,6	0,609	0,617	0,625	0,628	0,632	0,640	0,649
0,8	—	—	—	0,646	0,650	0,659	0,667
acid acetic	—	—	—	—	1,067	1,091	1,115

BIBLIOGRAFIE

1. P. K. HABIBULAEV, M. G. HALIULIN, *Tehnica ultrasunetului* vol. 47, nr. 3, 1967
2. C. GHERBANOVSCHI, *Teză de doctorat*, 1974, Univ. Lomonosov, Moscova
3. V. A. SÎRBU, *Teză de doctorat*, 1973, Univ. Lomonosov, Moscova
4. J. J. LINDBERG, M. LAURÈN, Finska Kemists. Medd., vol. 71, nr. 37, 1962
5. R. J. FORT, W. R. MOORE, Trans. Far. Soc., vol. 62, 1112, 1966
6. I. V. HAZOVA, V. F. CESNIKOV, Jurnal obșcei himi, vol. 40, nr. 1, 1970
7. R. J. FORT, W. R. MOORE, Trans. Far. Soc., vol. 61. 2102, 1965

Primit la redacție în 20—XII—1976

ANALELE UNIVERSITĂŢII BUCUREŞTI, FIZICĂ, XXVI, 1977, pag. 53—58

ON THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF SEMICONDUCTING ORGANIC LIQUIDS BELONGING TO ALCOHOLS CLASS

I. LICEA, V. RUXANDRA, I. SECĂREANU

Faculty of Physics, University of Bucharest*

Abstract : In this work, an expression for the temperature dependence of the electrica conductivity of semiconducting organic liquids is proposed. The theoretical curves obtained using this expression are in a satisfactory agree with the experimental data for some semiconducting organic liquids belonging to aliphatic alcohol class.

1. Introduction

The experimental studies on the temperature dependence of the electrical conductivity of semiconducting organic liquids with intermolecular hydrogen bonds are important because they allow one to obtain some interesting data concerning their electrical conduction mechanism.

In the previous papers [1, 2] the temperature dependence of some semiconducting organic liquids with polar molecules belonging to the aliphatic alcohols class has been studied experimentally. A method which allows one to avoid the polarization phenomena has been used. From the experimental data obtained in the temperature range between 0°C and 95°C the dependence $\log \sigma = f\left(\frac{10^3}{T}\right)$, where σ is the electrical conductivity and T is the absolute temperature has been plotted for n-butyl, secondary isoamyl and isobutyl alcohols. These curves increase linearly in the low temperatures range, have a maximum and afterwards decrease rapidly in the high temperature range.

A qualitative interpretation of the behaviour of these curves has been proposed in the quoted papers [1, 2] considering that the intermolecular hydrogen bonds play an important role and due to their existence microregions with a crystal like structure could be formed [3—5]. However, in the framework of these assumption only the linear portion of the curves can be explained quantitatively [1, 2].

The purpose of this work is to discuss the experimental curves reported in the previous papers [1, 2] by means an expression allowing to describe quantitatively the behaviour of the electrical conductivity in the whole considered temperature range.

2. Electrical Conductivity Expression

As a starting point, we shall consider the temperature dependence of the electrical conductivity described by the relation

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \qquad (1)$$

---

* National Center of Physics, P.O. BOX 5211, Măgurele — Bucharest

where ΔE is the activation energy of charge carriers, σ_0 is a material constant and k is Boltzmann's constant. This expression is more suitable for semiconducting organic substances having a small molecule and which do not exhibit a zonal conduction mechanism [6]. We remember here that the wellknown conductivity expression contains the exponential $e^{-\frac{\Delta E}{2kT}}$, as is has been used in [1, 2], if a zonal mechanism for electrical conduction is considered. We take into account that for a large class of organic semiconductors with small molecules the pre-exponential factor σ_0 expresses a correlation with the activation energy ΔE [7–11], which can be written as a linear relationship

$$\ln \sigma_0 = A\Delta E + B \tag{2}$$

where A and B are constants for a given substance. The consideration of the pre-exponential factor in the electrical conductivity expression points out so called ,,the compensation law''. In order to explain this compensation law in which appears also a parameter often called ,,characteristic temperature'' T_c, some conduction mechanisms have been considered theoretically for some classes of organic semiconductors [8, 11].

Considering that such compensation law operates also in the case of the electrical conduction of semiconducting organic liquids we write the pre-exponential factor σ_0 from (1), in agreement with (2) in the form

$$\sigma_0 = \sigma_0' e^{\frac{\Delta E}{kT_c}} \tag{3}$$

where σ_0' is a constant and T_c is the ,,characteristic temperature'' for a given substance.

For semiconducting liquid alcohols we modify the expression of the electrical conductivity taking into account that in this case both activation energy (associated with the appearance of the pairs of charge carriers, the ions RO^- and H^+) and characteristic temperature (associated with the sizes of ordered microregions [3–5]) are depending on the temperature. We consider that in the small temperature range considered here this temperature dependence is linear in the first approximation, i.e. we can write, respectively

$$\Delta E = \Delta E_0\ (1-\alpha T) \tag{4}$$

and

$$T_c = T_c^0\ (1 - \beta T) \tag{5}$$

where ΔE_0 and T_c^0 are the activation energy and characteristic temperature at $T = 0°K$. The meaning of the parameters α and β will be clarified in the following. Taking into account these assumptions, the temperature dependence of the electrical conductivity becomes

$$\sigma = \sigma_0' e^{\frac{\Delta E_0(1-\alpha T)}{kT_c^0(1-\beta T)e}}\ e^{\frac{\Delta E_0(1-\alpha T)}{kT}} \tag{6}$$

This expression is of the form (1) if we denote

$$\ln \sigma_0 = A(T)\ \Delta E_0 + B \tag{7}$$

where

$$A(T) = \frac{1}{kT_c^0}\frac{1-\alpha T}{1-\beta T} + \frac{\alpha}{k}, \qquad B = \ln \sigma_0' \tag{8}$$

i.e., we consider a pre-exponential factor of the form (2) but with the quantity A depending on the temperature. From (6), using the variable $x = \frac{1}{T}$, we have

$$\ln \sigma = a - \frac{b}{x-\beta} - Cx \tag{9}$$

where

$$a = \ln \sigma_0' + \frac{\Delta E_0}{kT_c^0} + \frac{\alpha \Delta E_0}{k} \tag{10}$$

$$b = \frac{\Delta E_0\ (\alpha - \beta)}{kT_c^0} \tag{11}$$

$$C = \frac{\Delta E_0}{k} \tag{12}$$

are contants. The relation (9) represents a curves characterized by the parameters a, b, C and β which can be determined from the experimental data. For the great values of x (low temperature) it approximates a straight line having the ordinate at the origin a and the slope C. For

$$x_m = \frac{1}{T_m} = \beta + \sqrt{\frac{b}{C}} \tag{13}$$

the function la σ presents a maximum, having the value

$$\ln \sigma_m = a - 2\sqrt{bC} - \beta C \tag{14}$$

Therefore, the theoretical dependence proposed for the electrical conductivity σ can describe the behaviour of the experimental curves if we know the values of the parameters a, b, C and β.

The parameters a and C may be obtained directly from the experimental curves while the parameters b and β are obtained by means of the relations

$$b = \frac{(a - Cx_m - \ln \sigma_m)^2}{C} \tag{15}$$

and

$$\beta = 2x_m + \frac{\ln \sigma_m - a}{C} \tag{16}$$

resulting easily from (13) and (14).

3. Comparison with Experimental Data and Discussion

Evaluating in this manner the parameters a, b, C and β, we have plotted in Fig. 1 by solid line the theoretical curves obtained using the relation (9). In the same Figure, the experimental data from [1, 2], obtained for some aliphatic alcohols are plotted by points. The theoretical curves are in good agreement to these experimental data in the whole considered temperature range (between 0°C and 96°C). In the Figure we have also indicated the crossing points of the vertical asymptotes with the abscissa axis. For $T_1 = \frac{1}{\alpha}$ and $T_2 = \frac{T_c^0}{1 + \beta T_c^0}$ we have $\sigma(T_1) = \sigma(T_2) = \sigma_0'$. When

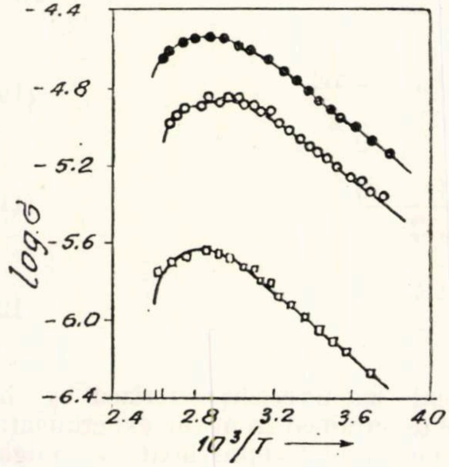


Fig. 1. The dependence of the electricale conductivity versus the temperature. The theoretical curves are plotted by solid line and the experimental data are given by points :

- ● – n-butyl alcohol
- ● – secondary isoamil alcohol
- ● – isobuty alcohol

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{T_c^0}{1 + \beta T_c^0} = T_m \tag{17}$$

we obtain the maximum value of the electrical conductivity. Therefore, the parameter α represents the inverse of the temperature corresponding to the maximum value of the electrical conductivity. Also, from (13) and (17) we obtain easily the parameter T_c^0 given by

$$T_c^0 = \sqrt{\frac{C}{b}} \tag{18}$$

The obtained values for the parameters appearing in the expression (6) of the electrical conductivity are given in the Table for the three investigated aliphatic alcohols.

	$\alpha x10^3$ (°K)$^{-1}$	$\beta\times10^3$(°K)$^{-1}$	$\delta'_0\times10^5(\Omega cm)^{-1}$	T^0_c (°K)	ΔE_0 (eV)
n-butyl alcohol	2.79	2.55	2.99	4 065	0.164
secondary isoamyl alcohol	2.85	2.59	1.33	3 923	0.163
isobutyl alcohol	2.77	2,62	0.23	6 609	0,169

From the expression (6) we remark that for $T = \frac{1}{\beta} = T_f$, the electrical conductivity σ tends to zero ($\ln \sigma \rightarrow -\infty$). This fact can be interpreted as a dissappearance of the liquid state due to the temperature increasing so that T_f can be assimilated to the boiling temperature. Indeed, the asymptotes of the theoretical curves cross the abscissa axis in the points corresponding to 390.7°K for n-butyl alcohol, 385°K for secondary isoamyl alcohol and 381°K for isobutyl alcohol, respectively. These values represent just the boiling temperatures corresponding to these alcohols.

Finally, in Fig. 2 is plotted the temperature dependence of the coefficient A given from the first relation (8). At low temperatures the coefficient A practically does not depend on the temperature, this behaviour being similar to that mentioned in the case of organic semiconductors [7—11]. At high temperature from the considered here temperature range, the coefficient A depends strongly on the temperature pressenting a sudden decreasing. For a temperature given by

$$T = \frac{1}{\alpha}\frac{1 + \alpha T^0_c}{1 + \beta T^0_c} \qquad (19)$$

the coefficient A vanishes, so that in this case the compensation law does not operate. This temperature can be called the „limit compensation temperature" and its values for the three considered alcohols are 389.1°K for n-butyl alcohol, 382°K for secondery isoamyl alcohol and 380.5° K for isobutyl alcohol, respectively. In Fig. 2 these values are the crossing points of the curves with the abscissa axis. For $T = T_f = \frac{1}{\beta}$ the coefficient A tends to $-\infty$, i.e., the electrical conductivity tends to zero.

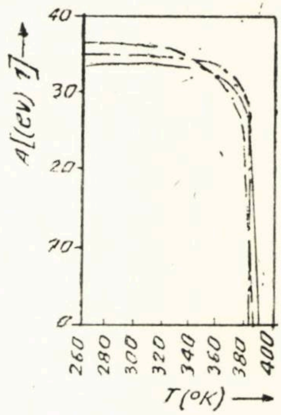


Fig. 2. The dependence of the coefficient A on the absolute temperature :

—— n-butyl alcohol
– – – secondaryisoamyl alcohol
—·— siobutyl alcohol

The above considerations point out the importance of the study on the temperature dependence of the electrical conductivity of semiconducting organic liquids. In order to give a more rigorous theoretical ground of the relation (6), a theoretical analysis based on the study of the temperature dependence of the molecular interactions is desirable, but this subject will be treated in an apart study.

REFERENCES

[1] A. NICOLAU, A. MARINESCU, I. SECĂREANU, D. MOISESCU, Rev. Roum. Phys., 15, 505 (1970)

[2] A. NICOLAU, I. SECĂREANU, D. MOISESCU, Indian J. Pure Appl. Phys., *9*, 263 (1971)

[3] C. H. LE BLANC, J. Chem. Phys., *30*, 1443 (1959)

[4] M. S. JHON, E. R. ARTSDALEN, I. GROSH, H. EYRING, J. Chem. Phys., *47*, 2231 (1968)

[5] E. O. FORSTER, J. Chem. Phys., *37*, 1021 (1962) ; *40*, 86 (1964)

[6] * * *Organische Halbleiter*, Akademie Verlag, Berlin (1966)

[7] G. N. MESHKOVA and A. T. VARTANIAN, Fiz. Teh. Poluprovod., *6*, 2227 (1972)

[8] D. D. ELEY, J. Polymer Sci., C17, 73 (1967)

[9] B. ROSEMBERG, B. B. BHOWIK, H. C. HARDER, E. POSTOV, J. Chem. Phys., ***49***, 4108 (1968)

[10] G. R. JONSTON and L. E. LYONS, Phys. Stat. Sol., *37*, K43 (1970)

[11] J. KEMENY and B. ROSENBERG, J. Chem. Phys., *52*, 4151 (1970) ; *53*, 3549 (1970)

Primit la redacţie în 10—II—1976

ANALELE UNIVERSITĂŢII BUCUREŞTI, FIZICĂ, XXVI, 1977, pag. 59—66

PROPRIETĂŢI OPTICE ŞI ELECTRICE ALE CLOROFILELOR

V. GHEORGHE, LAURA ŢUGULEA

Facultatea de Fizică, Universitatea din Bucureşti*

ELIZA VASILE

Institutul de Ştiinţe Biologice Bucureşti

Abstract: The changes due to the aggregation of chlorophyll a and chlorophylls (a + b) in nonpolar solvents and films have been studied by means of IR spectroscopy. The obtained spectra indicated the formation of dimers and oligomers in the case of chlorophyll a and the simultaneously formation of dimers and trimers in the case of chlorophylls a and b mixture.

The electrical properties of the electrodeposed microcrystalline chlorophylls have been studied in a ($Me_1-Chl-Me_2$) cell. The cells with a proper proportion of chlorophylls a and b (90 : 10) have been found to present better conducting properties than the similar pure chlorophyll a cells.

Introducere

Clorofilele sînt pigmenţii fotosintetici principali în alge şi plantele verzi. În procesul de fotosinteză clorofilele funcţionează drept colectori de fotoexcitaţie (clorofila „antenna") precum şi donori de electroni în reacţiile fotosintetice primare (clorofile „centru de reacţie"),

Organizarea structurală a moleculelor de clorofilă în membrana fotosintetică este probabil în aşa fel realizată încît să asigure un transfer eficient al fotoexcitaţiei de la moleculele „antenna" la cele „centru de reacţie".

Studiile recente privind agregarea „in vitro" a clorofilelor a şi b [1, 2] au condus la ideia implicării acestor forme agregate drept echivalenţi structurali ai diverselor forme spectrale de clorofile observate „in vivo".

Katz şi colaboratorii [1] propun ca model pentru clorofilele „antenna" o structură de oligomeri anhidri, în timp ce Strouse şi colaboratorii [3, 4] propun tot o structură agregată reprezentată de polimeri de diverse lungimi.

Pentru clorofila a „centru de reacţie" se propune ca model un complex al clorofilei a cu acceptori de electroni, în particular cu molecule de apă. Există două alternative propuse pentru structura agregatelor de tip (clorofilă a-H_2O). Una este cea propusă de Katz şi Norris [5] — $(Cla\text{-}H_2O)_n$ cu o stoechiometrie a complexului 1 :1, iar structura $(Cla\text{-}2H_2O)_n$ este cea propusă, mai recent, de Fong şi colaboratorii [6, 7].

O alternativă interesantă pentru explicarea diverselor forme spectrale de clorofile observate „in vivo" este cea a considerării interacţiei specifice dintre clorofile şi alţi componenţi prezenţi în membrana fotosintetică, mai ales proteinele [8].

Deci, este evidentă importanţa studiilor privind agregarea clorofilelor „in vitro" precum şi a studiilor privind proprietăţile complexelor clorofilelor cu apă.

Centrul Naţional de Fizică, C.P. 5211, Măgurele — Bucureşti

Scopul lucrării de faţă este dublu : pe de o parte, evidenţierea prin spectrofotometrie în IR a agregatelor de clorofile a şi b şi pe de altă parte, studiul proprietăţilor optice şi electrice ale microcristalelor de clorofilă a şi b — formă specială de agregare a clorofilelor cu apa.

Prin spectrofotometrie în IR s-a evidenţiat formarea dimerilor şi oligomerilor, în funcţie de concentraţie şi modul de preparare a probei, în cazul clorofilei a şi în plus formarea trimerilor, în cazul amestecului de clorofilă a cu b.

Studiul proprietăţilor optice şi electrice ale clorofilelor în stare microcristalină s-a efectuat atît pe microcristale de clorofilă a cît şi de clorofilă a cu b în amestec. Dispozitivul experimental utilizat pentru studiul proprietăţilor electrice a fost o celulă tip sandwich $metal_1$ — clorofilă microcristalină electrodepusă — $metal_2$. Microcristalele de clorofilă a cu b în amestec, cu o proporţie a clorofilei b de 10 %, au prezentat proprietăţi conductoare superioare microcristalelor de clorofilă a.

II. Materiale şi metode

Clorofilele a şi b au fost separate din frunze de spanac prin metoda Strain şi Svec [9]. Pentru obţinerea unor fotopigmenţi de înaltă puritate, componentele separate au fost de obicei recromatografiate pe coloane de dimensiune mai mici decît cele utilizate la prima cromatografiere şi cu faze de eluţie adecvate fiecărei componente. Clorofilele obţinute au fost purificate de componenţii necoloraţi prin trecerea lor succesivă prin soluţii de metanol de diferite concentraţii.

Testarea purităţii clorofilelor a şi b s-a făcut spectrofotometric, spectrofotofluorimetric şi prin cromatografie în strat subţire.

Spectrele în vizibil au fost înregistrate la un spectrofotometru SPECORD UV-VIS, iar cele în infraroşu la un spectrofotometru Perkin-Elmer.

Clorofilele a şi b, spectroscopic pure, utilizate pentru trasarea spectrelor în infraroşu au fost în prealabil tratate pentru înlăturarea eventualelor urme de apă : prin codistilare în CCl_4 şi evaporare în vid la 10^{-2} şi 10^{-5} torr, timp de 1 oră.

Microcristalele de clorofilă au fost obţinute prin evaporarea pe suprafaţa apei a unei soluţii concentrate ($\geqslant$ 5mg/ml) de clorofilă a, b sau a+b în eter etilic [10].

Pentru studiul proprietăţilor electrice ale clorofilelor, în stare microcristalină, s-a utilizat tehnica de electrodepunere [11] pentru realizarea dispozitivului de măsură.

Electrodepunerea microcristalelor de clorofilă suspendate în izooctan a fost realizată într-un vas de sticlă, electrozii fiind din aluminiu, cu geometrie planară şi o suprafaţă de 2,5 cm^2. Drept catod s-a folosit aluminiul depus în vid pe o lamelă subţire de sticlă optică, cu o zonă centrală, circulară şi semitransparentă ($\O$ = 7 mm, transmisie 40 %). Valoarea cîmpului aplicat a fost de 2000V/cm iar timpul de depunere a fost de 5 minute pentru toate probele. Pentru măsurători electrice s-au utilizat celule de tipul: Al-clorofilă microcristalină electrodepusă-Hg într-un montaj serie simplu (Fig. 1).

Măsurarea curenților s-a făcut cu un multimetru digital Phillips. Celula a fost ecranată, iar conexiunile au fost asigurate prin cabluri ecranate.

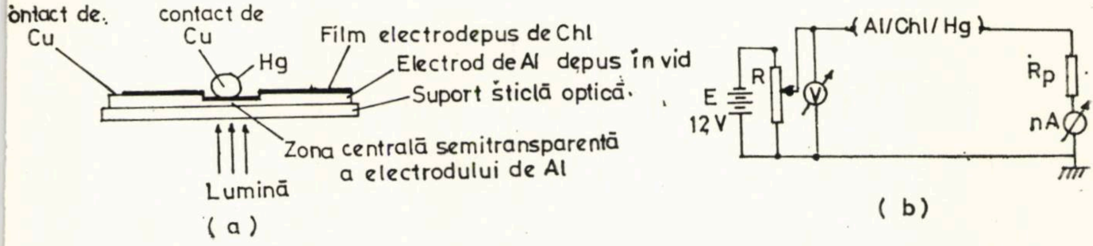


Figura 1

(*a*) Dispozitiv experimental pentru măsurători electrice ale microcristalelor de clorofilă; (*b*) circuitul electric.

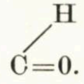
Iluminarea a fost realizată cu ajutorul unei lămpi cu filament de wolfram, putere 600 W.

Radiațiile calorice au fost eliminate prin intercalarea unui filtru de apă de 15 cm între sursă și celulă.

III. Rezultate și discuții

A. Absorbția în IR a speciilor agregate de clorofile.

Spectrele IR ale clorofilelor se găsesc în domeniul 4000 – 600 cm^{-1} și permit identificarea unor schimbări chimice ale grupărilor laterale ale inelului porfirinic [1, 2].

Regiunea cea mai importantă pentru studiul agregărilor este regiunea carbonilului: 1800–1600 cm^{-1}. Benzile se datoresc absorbției grupărilor ester C=0, ceto C=0 și eventual aldehid  $\overset{H}{C}=0$.

În solvenți polari, specia de clorofilă prezentă este monomerul, deoarece moleculele de solvent satisfac nesaturarea coordinativă a magneziului.

Dacă se acceptă posibilitatea formării agregatelor de clorofilă în solvenți nepolari, atunci se întrevede modificarea frecvenței de vibrație a grupării carbonil care, în urma coordinării la un Mg vecin conduce la formarea unui dimer sau oligomer. Și într-adevăr, clorofila a dizolvată în tetraclorură de carbon prezintă o bandă nouă, la 1650 cm^{-1} rezultat în concordanță cu o serie de date din literatură (Fig. 2 b).

Se observă că feofitina nu prezintă această bandă, ceea ce demonstrează implicarea Mg în agregare (Fig. 2 a). Adăugarea de solvent polar (10 % alcool metilic) a determinat dispariția benzii de la 165 cm^{-1} (Fig. 3), deoarece aceasta este echivalentă cu dizolvarea în solvent polar și deci clorofila se găsește în stare monomeră.

Avînd în vedere concentrația de clorofilă a utilizată (10^{-3}M) și solventul (CCl_4) se poate considera că banda de la 1650 cm^{-1} este specifică dimerului de clorofilă $(Cla)_2$.

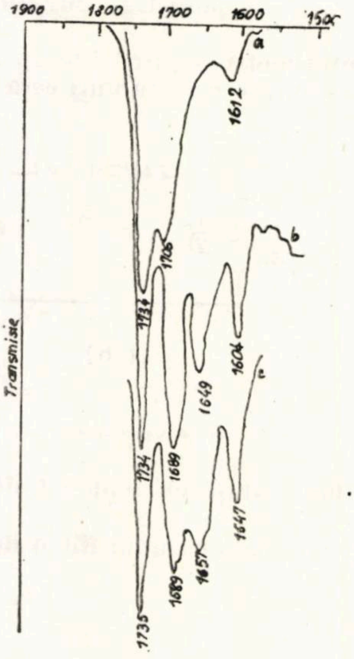


Figura 2. Spectrul IR al regiunii carbonil.

a) feofitina a în CCl_4;
b) clorofila a în CCl_4;
c) film de clorofilă a.

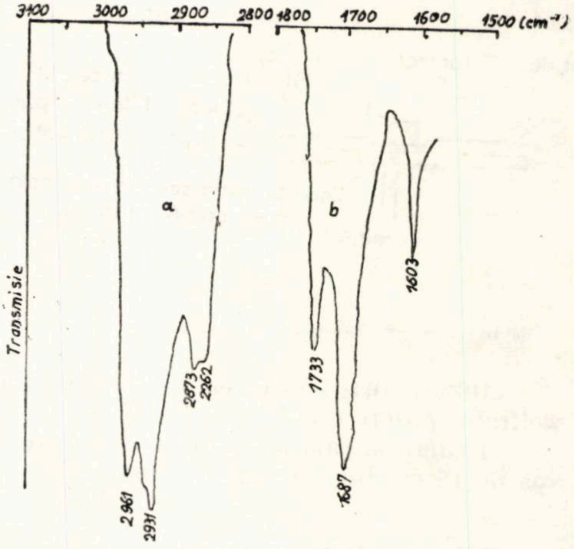


Figura 3:

a) Spectrul IR al clorofilei a în CCl_4;
b) Spectrul IR clorofilei a în CCl_4 la care s-a adăugat 10% alcool metilic

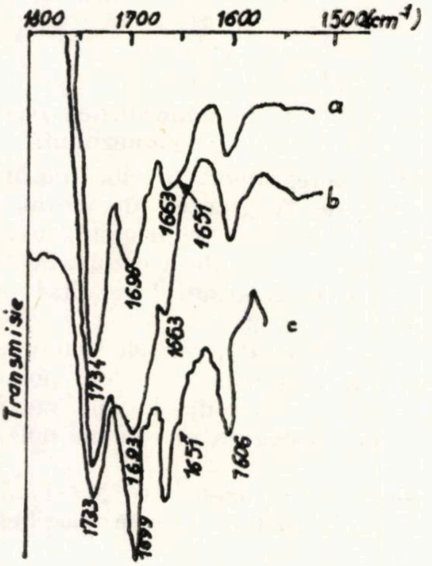


Figura 4.

a) Amestec de clorofilă a şi b în CCl_4;
b) A mestec de clorofile a şi b în CCl_4 cu 10% butanol
c) C lorofila b în CCl_4

Studiul agregării de ordin superior s-a făcut pe filme de clorofilă a, depuse prin evaporare. Se observă (Fig. 2 c) apariţia unei benzi la 1660 cm^{-1} cu un umăr la 1650 cm^{-1}. Deplasarea benzii de agregare la energii mai mari se poate explica prin considerarea existenţei unei ordonări superioare provocate de o agregare mai înaltă de tipul oligomerilor $(Cla)_n$.

Clorofila b poate realiza, din punct de vedere teoretic, agregarea atît la gruparea ceto, inelul V cît şi la gruparea aldehid, cu formarea de trimeri $(Clb)_3$. Banda de agregare datorată aldehidului se suprapune peste banda de la 1600 cm^{-1}, datorată vibraţiilor scheletale. Aldehid carbonilul necoordinat absoarbe la 1660—1665 cm^{-1} [12].

Spectrele amestecului de clorofilă (a+b) clorofilă b 10 %, pledează, clar pentru existenţa agregărilor de tipul :

— dimer de clorofilă a $(Cla)_2$, datorită umărului de la 1651 cm^{-1} care dispare la adaosul de butanol;

— trimer de clorofilă b $(Clb)_3$, cu implicarea agregării şi la gruparea aldehid, datorită mărimii relative a maximului de la 1663 cm^{-1} faţă de cel de la 1600 cm^{-1}. Nu este exclusă nici posibilitatea unor agregări mixte. (Fig. 4).

Rezultatele obţinute evidenţiază posibilitatea clorofilelor a şi b de a se agrega nu numai atunci cînd se găsesc separat, în stare pură, dar şi atunci cînd se găsesc în amestec. Importanţa studierii clorofilelor a şi b în amestec rezidă din faptul că „in vivo'', adică în cele două fotosisteme, clorofilele a şi b nu sînt separate.

B. Proprietăţi optice ale microcristalelor de clorofilă.

Necesitatea prezenţei apei la formarea microcristalelor a fost demonstrată prin experimente de difracţie cu raze X (10). De asemenea, reuşita cristalizării depinde de puritatea înaltă a pigmenţilor.

În lumina datelor recente existente în literatură, privind interacţia clorofilelor cu apa [5, 6, 7], se poate considera că microcristalele de clorofilă reprezintă o formă specială de agregare a clorofilei cu apa. Oxigenul apei se poate coordina la magneziu, iar hidrogenii pot stabili legături de hidrogen cu grupările carbonil, ceto şi ester. Aceste complexe se pot agrega în continuare formînd microcristalele.

Microcristalele de clorofilă a, b, şi a+b obţinute, evidenţiate la microscopul optic şi electronic, aveau dimensiuni de ordinul micronilor.

Caracteristic formei microcristaline de clorofilă este deplasarea puternică spre lungimi de undă mai mari a maximului din roşu. În funcţie de istoria de preparare a microcristalelor precum şi de timpul de echilibrare cu vaporii de apă, maximul din roşu se poate deplasa pentru clorofila a între 673 nm şi 745 nm. Deplasarea maximului în roşu s-a demonstrat a fi determinată de prezenţa apei în interacţie cu clorofila.

În fig. 5 se prezintă spectrul de absorbţie al unui film de clorofilă a; maximul de la 740 nm a fost atribuit formei microcristaline de clorofilă a.

Încălzirea pentru cîteva minute a filmului, la o temperatură de apsximativ 70°C, a dus la dispariţia maximului de la 740 nm ceea ce indică o dispariţie a microcristalelor, probabil prin pierderea apei.

Efectul încălzirii este acelaşi şi în cazul filmului de clorofilă a+b (10%) şi anume prin dispariţia umărului de la 760 nm, (Fig. 6) care a fost atribuit formei microcristaline de clorofilă a+b (clorofila b în proporţie de 10%).

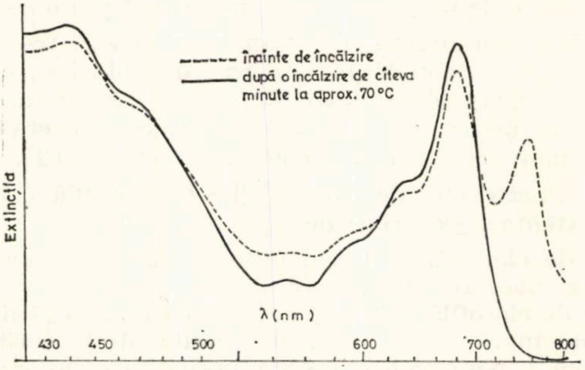


Figura 5. Spectrul de absorbţie al clorofilei a în stare microcristalină

Deplasarea maximului de absorbţie al clorofilei microcristaline relativ la clorofila în stare monomeră, reprezintă o modalitate de evidenţiere a formei microcristaline a clorofilelor.

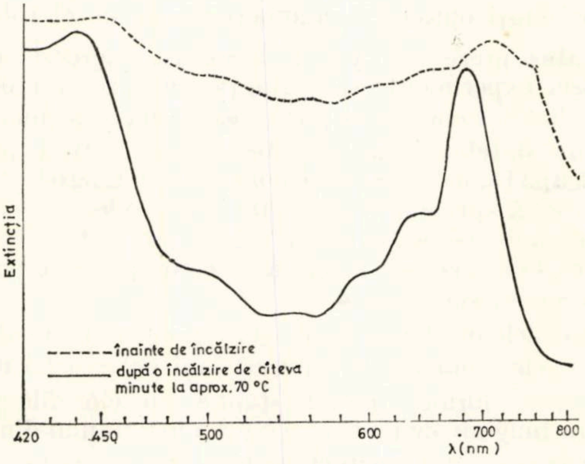


Figura 6. Spectrul de absorbţie al amestecului de clorofile a şi b în stare microcristalină

C. Proprietăţi electrice ale microcristalelor de clorofilă.

În 1974, Tang şi Albrecht [10, 12] au reuşit să obţină filme subţiri de clorofilă a microcristalină, prin electrodepunere. Filmele astfel realizate au prezentat fotoefecte cu randament cuantic ridicat, iar spectrul de acţiune al fotoconducţiei urmărea îndeaproape spectrul de absorbţie al clorofilelor în stare microcristalină.

Noi am studiat, comparativ, proprietăţile de conducţie ale clorofilelor în stare microcristalină, atît în formă pură cît şi în amestec.

În fig. 7 este prezentată caracteristica I—V a celulei : Al-clorofila a microcristalină — Hg la întuneric şi la lumină. La polarizare directă (electrodul de aluminiu la minus) curentul de întuneric este mult mai mare decît la polarizare inversă, celula prezentînd proprietăţi de redresare. Fotocurentul prezintă o comportare inversă, cu valori mici la polarizare directă şi valori mari la polarizare inversă.

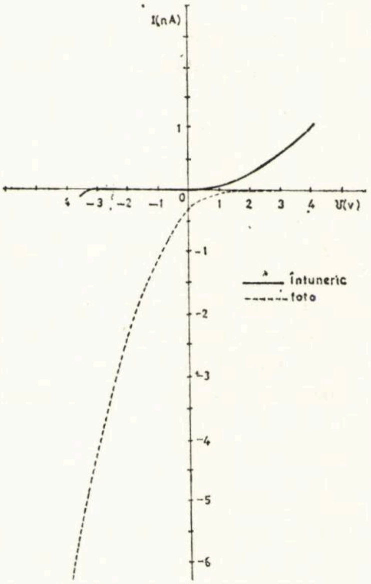


Figura 7. Caracteristica I — V a celulei (Al-Cla-Hg)

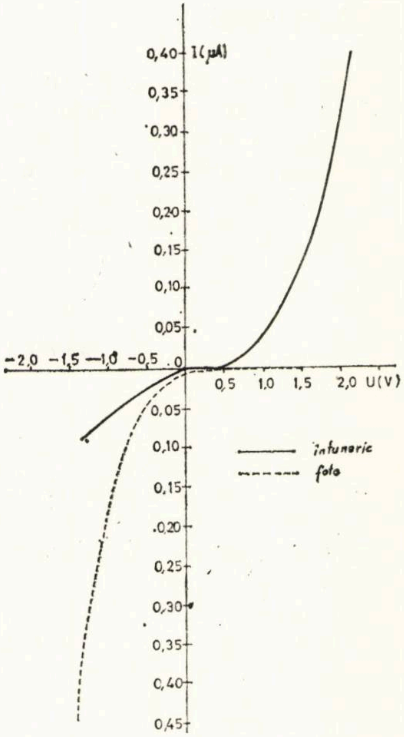


Figura 8. Caracteristica I — V a celulei (Al-Cl(a + b)—Hg)

Avînd în vedere grosimea filmului folosit de noi (aprox. 30μ) valorile curenţilor măsuraţi pe celulele cu clorofilă a microcistalină sînt în concordanţă cu cele obţinute de Tang şi Albrecht pe astfel de celule [13, 14].

În fig. 8 este prezentată caracteristica I—V a unei celule de tipul : Al — clorofilă (a+b) microcristalină — Hg, la întuneric şi în regim de iluminare continuă. S-a folosit un amestec de 90% clorofilă a şi 10% clorofilă b.

Acest tip de celulă, realizată în aceleaşi condiţii ca cele precedente, a prezentat curenţi pînă la două ordine de mărime mai mari faţă de cele cu clorofilă a pură.

Aceleaşi proprietăţi de redresare au fost evidenţiate şi la acest tip de celule.

Deci, filmele de clorofile a și b în amestec, (de concentrații adecvate), electrodepuse în stare microcristalină, au prezentat caracteristici de conducție net superioare filmelor de clorofilă a electrodepuse.

III. Concluzii

Agregarea clorofilelor a fost evidențiată atît în cazul clorofileor a și b pure cît și în amestec. Caracteristicile de conducție ale amestecurilor, de concentrație adecvată, de clorofile a și b, în stare microcristalină, sînt superioare celor ale clorofilelor în stare pură.

Deci, se poate considera că amestecul de clorofile a și b reprezintă un model experimental adecvat pentru studiul proprietăților optice și electrice ale clorofilelor.

BIBLIOGRAFIE

1. NORRIS J. R., UPHAUS K. A., CRESPI H. L., KATZ J. J. — Proc. Natl. Acad. Sci USA (1971), 68, 625
2. BALLSCHMITER K., KATZ J. J. — Biochim. Biophys. Acta (1972), 256, 307
3. HSI-CHAO CHOW, SERLIN R., STROUSE C. E. — J. Am. Chem. Soc. (1975) 97, 7230.
4. SERLIN, R., HSI—CHAO CHOW, STROUSE C.E. — J. Am. Chem. Soc. (1975) 97, 7237.
5. KATZ J. J., NORRIS J. in *Current Topics in Bioenergetics* (Sanadi D. R., Packer K. eds) vol. 5, Acad. Press (1973), 41
6. FONG F. K., KOESTER V. J. — J. Am. Chem. Soc. (1975), 97, 6888.
7. FONG F. K. — J. Am. Chem. Soc. (1975), 97, 6890.
8. THORNBER J. P. — Annu. Rev. Plant. Physiol. (1975), 26, 127
9. STRAIN H. H., SVEC W. A. in *The Chlorophylls* ed. Vernon L.P., Seely G.R., Academic Press (1966)
10. JACOBS E. E., WATHER A. E., HOLT A.S. — Arch. Biochem. and Biophys. (1954), 53, 228.
11. TANG C. W., ALBRECHT A. C. — Mol. Cryst. Liq. Cryst. (1974), 25, 53.
12. TANG C. W., ALBRECHT A. C. — Nature (1975), 254, 507.
13. TANG C. W., ALBRECHT A. C. — J. Chem. Phys. (1975) 62, 2139.
14. TANG C. W., ALBRECHT A. C. — J. Chem. Phys. (1975), 63, 953.

Primit la redacție la 7—I—1977

ANALELE UNIVERSITĂŢII BUCUREŞTI, FIZICĂ, XXVI, 1977, pag. 67—71

EPR INVESTIGATIONS OF CU (II) COMPLEXES WITH CATECHOLAMINES AND RELATED COMPOUNDS

O. G. DULIU
Faculty of Physics, University of Bucharest*

E. A. PREOTEASA
Department of Experimental Pathology and Immunology, Fundeni Clinical Hospital, Bucharest

Abstract: The experimental results obtained by EPR on Cu(II) complex formaton with catecholamines and some related compounds are presented. In different pH domains two type of such complexes have been identified.

1. Introduction

Cathecolamines are compounds of great biological and pharmacological importance, occuring in almost all living organismus, especially in vertebrates [1, 2]. During the biochemical transformations of catecholamines, copper enzymes play a sigficant rôle [1, 3]; thus, investigation of complex formation between Cu(II) and catecholamines might help for a better understanding of such enzyme — mediated reactions. Concurrently, one supposes that in the interaction with the cellular adrenergic receptors, the catechol OH-groups are binding to the receptor protein by chelatization with certain metallic ions [4]. In a previous work [5], a possible structure of Cu(II) complexes with adrenaline and noradrenaline is proposed, in the frame of which the cooper ion binds two catechol rings via the hydroxyl radicals. By the other hand, in the case of the homocyclic aminoacid precursors, such as phenylalanine, the copper ion binds itself to the alanyl side chain, precisely only to its amino and carboxyl groups [6], as it generally happens with all α—aminoacids [7], by virtue of their well-known tendency to form electrochemically stable chelates [8]. Despite of the great number of Cu (II) complexes investigated by EPR [9 — 11], the entire set of compounds in the catecholamine biosynthesis chain, from phenylalamine to adrenaline, still remained uninvestigated. In the present paper an attempt is made to provide EPR-based evidence for the whole series of Cu(II) complexes with catecholamine and related compounds.

2. Experimental

The following compounds were employed (abbreviations typed here in capitals will be used throughout in the text): L-phenyl-alanine — PHE — (Mann, paper chr. hom.); L-tyrosine — TYR — (N.B.C.); DL-3,4-dihydroxyphenylalanine — DOPA — (Serva, p. A); dopamine HCl — DA — (Calbiochem, A grade); DL — noradrenaline HCl — NA — (Calbiochem, B grade); adrenaline bitartrate — ADR — (B.D.H., characteristics specified).

---

* National Center of Physics, P.O.BOX. 5211, Măgurele—Bucharest

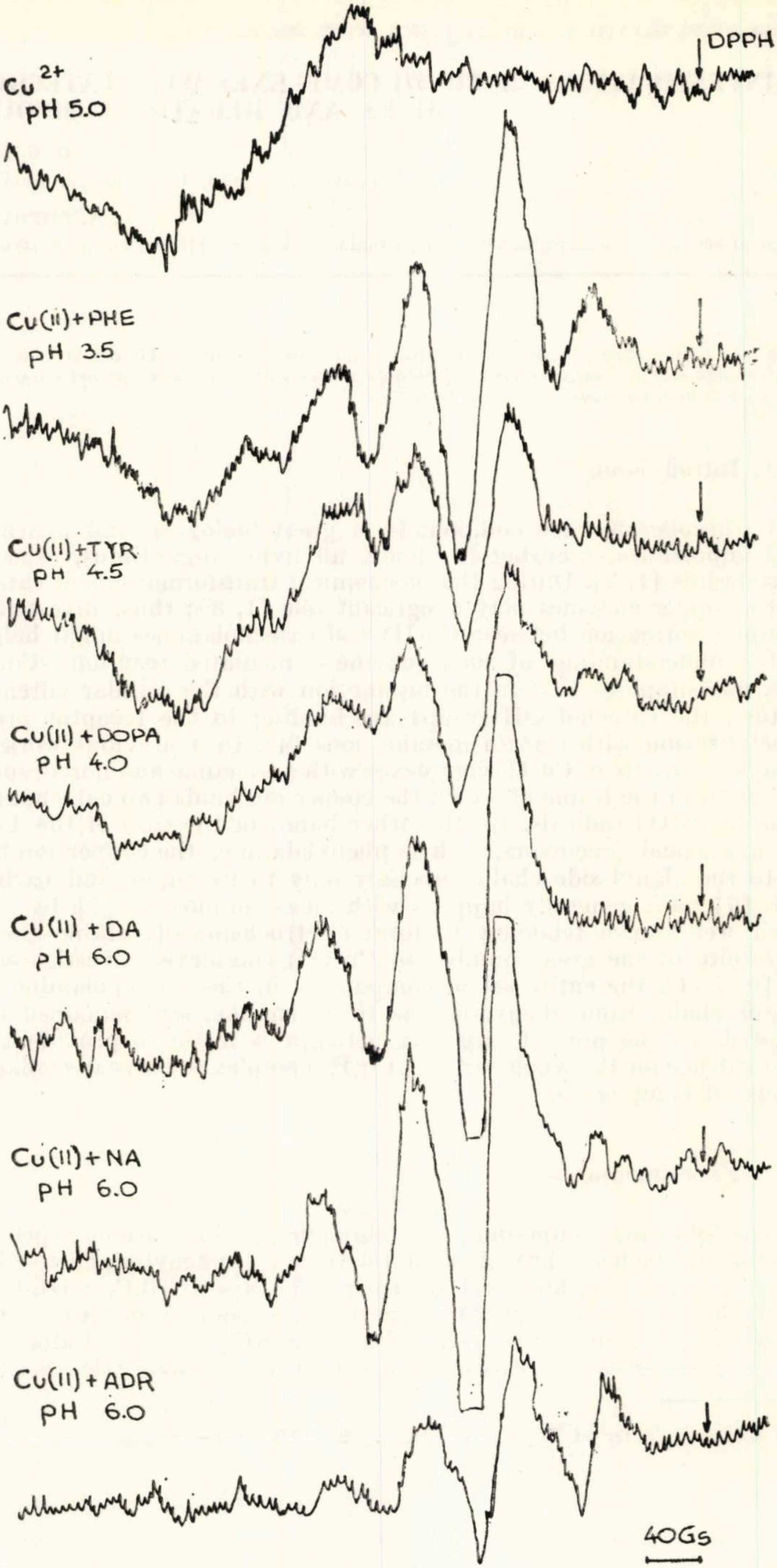

Cu^{2+}
pH 5.0
DPPH
Cu(II)+PHE
pH 3.5
Cu(II)+TYR
pH 4.5
Cu(II)+DOPA
pH 4.0
Cu(II)+DA
pH 6.0
Cu(II)+NA
pH 6.0
Cu(II)+ADR
pH 6.0
40Gs

Fig. 1

Fresh aqueous solutions from each of these substances (10^{-1} M), were mixed with equal volumes of $CuSO_3$ solution, 4.10^{-3}M (Merck), the final copper concentration being about 2.10^{-3}M. Slight concentration variation were due mainly to pH adjusting by adding drops of a KOH solution; pH was assayed on indicator paper (Merck). The EPR spectra were recorded with a JEOL ME- 3X, X-band operating spectrometer. The 100 kHz modulation field had a 6.3 Gs amplitude.

3. Results and discution

The experimental recorded spectra consists in four equal spaced lines, centered around $g = 2.16$, for all the six compounds studied, a well-known pattern for different Cu(II) chelates [11], but previonsly observed with catecholamines for ADR and NA only [5]. The replacement of the broad resonance line of $CuSO_4$ in solution by these four, has proved the appearance of the Cu(II) complexes, and it was due to the hyperfine interaction with the copper ion nuclear spin (fig. 1). According to the EPR spectra, the appearance of these complexes is strongly influenced by the pH of the medium; for each compound, an optimum was found between pH 3.5. and 6.5. On further increasing of the pH, a brown coloration of solutions (inițitally colourless) was observed; this was probably due to the oxidation products, the formation of which was promoted by the Cu(II) ions [5]. At pH 7.0 and greater values, in the EPR spectra a new line, the fifth, has been observed (fig. 2). With a halfwidth of about 28 Gs and a g-factor equal to 2.05, this line, previously unobserved, could belong to a new Cu (II) complex, formed with the species induced at higher pH. The new line was not observed in the absence of Cu(II) ions.

By analyzing the appearance dynamics of these two types of complexes, the following empiric regularity can be established : The first type complex is formed at an optimal pH value which increase from 3.5 for PHE to 6.0 for ADR, while for the second type complex, the pH optimum generally decrease from 8.5 for DOPA to 7.0 for ADR. Quantum chemical computations, now in progress for these compounds [12], might provide electronical indexes values, useful for rationalizing this observations and interpreting complexes structures.

The great similarity of the EPR spectra recorded for complexes between Cu(II) and compounds having two OH-radicals on the aromatic nucleus (ADR, NA, DA and DOPA), a single hydroxyl (TYR), and no OH-group at all on the benzenic ring (PHE), can be explained supposing that the resulted complexes have the same local geometry and simmetry around the central copper ion, irrelevantly to the global molecular arrangement. This postulate is supported by X-ray diffraction data, on the one hand for the bis — (L-phenylalaninato) copper (II) complex [6], and on the other hand for pure NA and ADR monocristals [13, 14]. For the non-catechol aromatic aminoacid complex, the distance between the carboxyl

Fig. 1. The experimental $g = 2,15$ centered EPR spectra of Cu(II) with catecholamines and related compounds. For comparison the spectrum of a $CuSO_4$ 2.10^{3} M solution is shown. pH values as indicated for each compound. Instrumental conditions in the Experimental section.

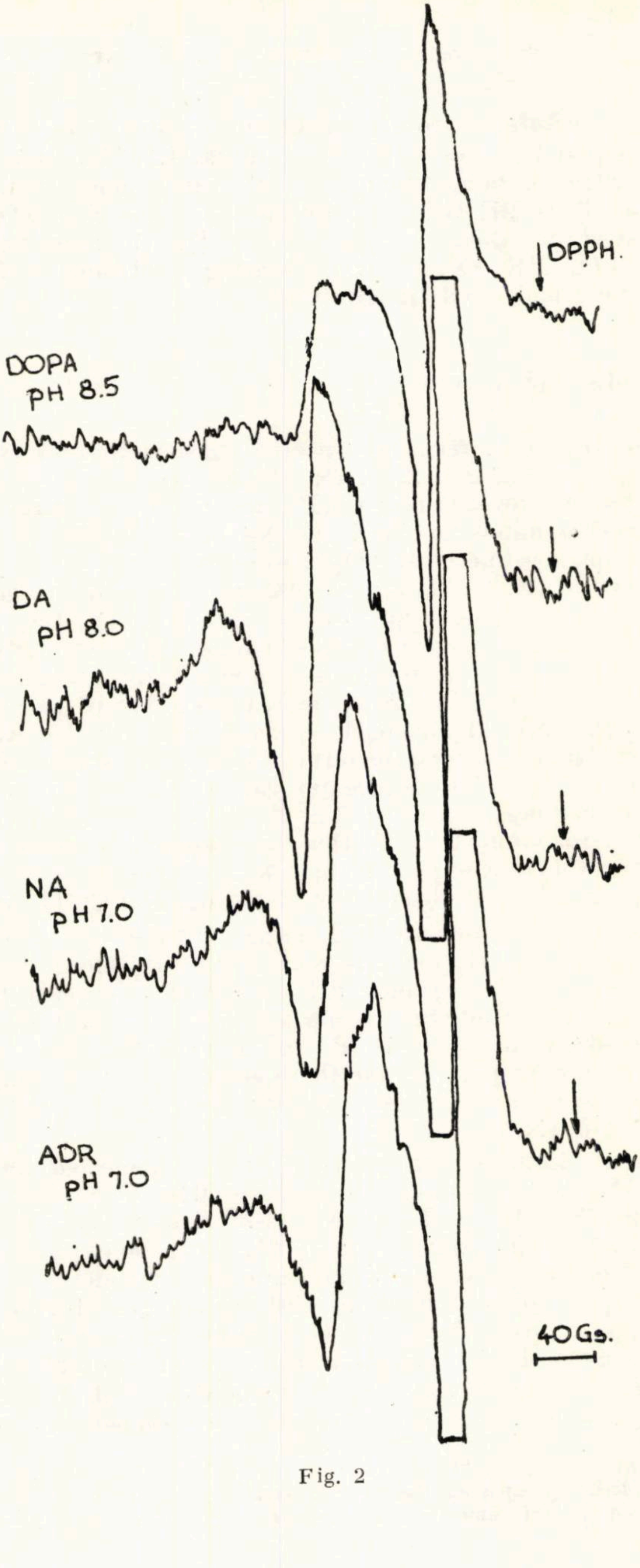


Fig. 2

oxigen and the amino nitrogen atoms of the alanyl lateral side chain is about 2.65 Å, while for the catecholamines, the distance between the catechol oxygens is approximately the same, i.e. 2.74 Å in the mean.

One can expect that further measurements performed at liquid nitrogen temperature and in better controlled chemical conditions, will allow a better understanding of the nature of these complexes.

Aknowledgement

The authors are indebted to dr. V.V. Grecu for helpful discutions and encouragement, and to dr. E. Păuşescu for kindly supplying the reagents and permanent interest.

REFERENCES

1. V. MARINESCU, E. PĂUŞESCU and M. IONESCU, *Catecolaminele, Biologie, patologie,* Ed. Academiei, Bucureşti (1965).
2. L. L. IVENSHEIM and B. A. CALLINGHAM, in *Fundamentals of Biochemical Pharmacology,* ed. by Z. M. Bacq, Ed. Pergamon Press, Oxford (1971).
3. AL. CRISTEA, E. TOMAS and R. OLINESCU, *Procese bioenergetice şi oxidoreducerea enzimatică* Ed. Şt., Bucureşti (1973).
4. M. WENKE, in *Fumdamentals of Biochemical Pharmacology,* ed. by Z. M. BACQ. Ed. Pergamon Press, Oxford (1971).
5. E. WALAAS. O. WALAAS and S. HAAVALDSEN, Arch. Biocem. Biophys. 100, 97 (1963).
6. D.VAN DER HELM, M. B. LAWSON and E. L. ENWALL, Acta Cryst. B. 27, 2411 (1971).
7. A. W. HERLINGER, S. L. WENHOLD and T. V. LANG, J. Am. Chem. Soc. 92, 6474 (1970)
8. C. D. NENIŢESCU, *Chimie organică,* vol. II (VII-th edition revised by E. CIORĂNESCU and M. ELIAN), Ed. D. P., Bucureşti (1974)
9. I. URSU, *La resonance paramagnetique electronique,* Ed. Dunod, Paris (1968).
10. S. A. AL'TSULER and B. M. KOZIREV, *Electronii paramagnnitnii rezonans,* Ed. Nauka, Moskva (1972).
11. A. S. BRILL, R. B. MARTIN and R. J. WILIAMS, in *Electronic aspects of biochemistry,* ed. by B. Pullman, Ed. Academic Press, New York — London (1964).
12. Ş. MOLDOVAN, S. GRIGORAŞ and E. PĂUŞESCU, Rev. Roum. Biochim. 13(4), 291, (1976).
13. D. CARLSTROM, Acta Cryst. B. 29, 161 (1973).
14. D. CARLSTROM and R. BERGIN, Acta Cryst. 23, 313 (1967).

Primit la redacţie in 22 XI—1976

Fig. 2. The EPR spectra recorded at more alaline pH values. One can see the presence of a new resonance line at g = 2.05, previously unobserved, tentatively assigned to a new type of a Cu(II) complex. Some lines present a partially resolved superhyperfine structure, probably resulted from the interaction with a neighbour nitrogen atom.

ANALELE UNIVERSITĂȚII BUCUREȘTI, FIZICĂ, XXVI, 1977, pag. 73—76

INSTALAȚIE CU LASER He—Ne PENTRU MĂSURAREA VITEZEI DE PROPAGARE A ULTRASUNETELOR ÎN LICHIDE

N. FLOREA
Laboratorul de Fizică Institutul de construcții București

Abstract: The striation method used, to determine the velocity of the ultrasonic waves in a liquid, is based on the diffraction phenomenon. The paper describes a laser installation that offers a broader image of the sound standing wave fronts.

According to the intensity distribution of the striation pattern one can calculate the propagation velocity of the waves.

1. Introducere

La trecerea luminii printr-un lichid transparent, în care se propagă unde ultrasonore, pe o direcție perpendiculară față de cea a luminii, apare fenomenul de difracție, asemănător celui care se produce pe o rețea optică. Unda ultrasonoră, propagîndu-se prin lichid, produce variații ale densității acestuia și a indicelui său de refracție, astfel că lichidul se comportă pe acea direcție ca o rețea de difracție spațială, cu perioada egală cu lungimea de undă a ultrasunetului (Λ). Determinarea vitezei de propagare a ultrasunetelor prin metoda striațiilor [1], urmărește vizualizarea fronturilor undei sonore staționare, utilizînd difracția spațială.

2. Principiul metodei

Cînd lumina trece prin rețeaua de difracție a lichidului, fronturile undei luminoase se striază dînd naștere la decalaje de fază. Fronturile undei din zonele mai dense ale lichidului rămîn în urma acelora din zonele rarefiate și se propagă în așa fel, încît se produce o interferență constructivă pe direcțiile definite de ordinele de difracție. În fig. 1 este prezentată construcția geometrică pentru razele de lumină difractate, de ordinul zero și unu, venind din două zone ale lichidului. Zonele au întinderea laterală minimă necesară, de-a lungul undei sonore, care poate crea maxime de difracție în planul focal F. Cele trei maxime de difracție datorate zonei I coincid cu cele datorate zonei II, în planul focal F. În toate celelalte plane, cum ar fi și ecranul E, zone diferite din lichid produc maxime de difracție în diferite locuri pe ecran.

Pentru a obține legătura între perioada spațială (p'), observată pe ecran și cea a lichidului, considerăm distribuția intensității în sistemul de striații. Conform teoriei lui Abbe [2], imaginile de difracție Fraunhofer, din planul focal, sînt considerate surse coerente secundare ale undelor ce produc interferența pe ecran. În fig. 2 este prezentat drumul razelor emergente, într-un plan conținînd axa sistemului optic, normal pe striații. Diferența de drum dintre razele $m = 0$ și $m = 1$ este $r_0 - r_1 \simeq s. \sin\theta \simeq$ $\simeq s. q/l$. Pentru $2j + 1$ surse punctiforme, distribuite simetric, amplitutinea luminii într-un punct oarecare Q, este dată de integrala Fresnel-

Kirchhoff [3] care, pentru imagini de difracție punctiforme ca surse secundare, se reduce la suma :

$$A(q) = A_0\ (q)\left[1 + 2\sum_{m=1}^{j} C_m \cos\left(\frac{m.k.s.q}{l}\right)\right] \qquad (1)$$

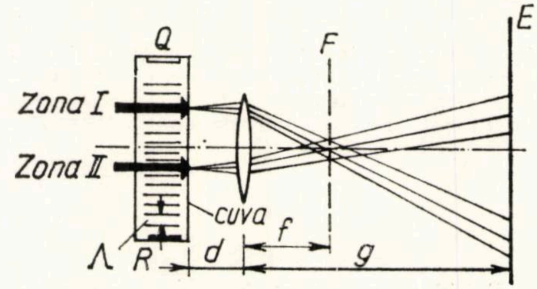


Fig. 1. Reprezentarea geometrică simplificată a figurii de difracție, observată în planul focal F și pe ecranul E.

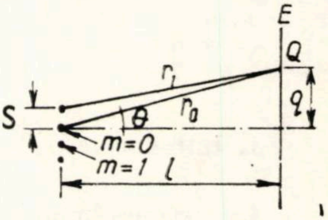


Fig. 2. Formarea imaginii pe ecran datorită imaginiilor de difracție Fraunhofer ca surse secundare.

unde :

$A_0(q)$ — amplitudinea luminii datorată imaginii centrale a planului Fraunhofer ;

$C_m^2 = \frac{I_m}{I_0}$ — intensitatea relativă a imaginii de ordinul m raportată la intensitatea imaginii centrale ;

$k = \frac{2\pi}{\lambda}$ — numărul de undă.

Distribuția intensității pentru o rețea rigidă este :

$$I(q) = A^*\ (q) \cdot A\ (q) \qquad (2)$$

Relația (1) arată că independent de întinderea ordinelor de difracție (j) și de C_m, perioada spațială a distribuției luminii este $p = \frac{\lambda \cdot l}{s}$, și cum pentru difracția Fraunhofer $\frac{s}{f} \simeq \frac{\lambda}{\Lambda}$, rezultă $p = \frac{\Lambda \cdot l}{f}$. Datorită faptului că în timpul unui ciclu al undei sonore în lichid, zonele de comprimare, respectiv rarefiere se formează, dispar și se refac deplasate cu distanța $\Lambda/2$, sistemul (mediat în timp) obsevat pe ecran reprezintă suma distribuțiilor intensității între două rețele rigide deplasate cu $\Lambda/2$. În acest caz distribuția intensității pe ecran este :

$$I'\ (q) = I\ (q) + I\ (q + p') \qquad (3)$$

unde : $p' = \frac{\Lambda \cdot l}{2f}$ reprezintă deplasarea întregului sistem pe ecran datorită deplasării cu $\Lambda/2$ a reţelei. Distribuţia intensităţii observată este suma distribuţiei intensităţilor produse de două amplitudini $A(q)$ şi $A(q+p')$, care diferă ca fază cu 180°. Măsurarea mărimii p' permite calcularea vitezei de propagare a ultrasunetelor în lichide, după următoarea formulă :

$$V = \frac{2 \cdot \nu \cdot f \cdot p'}{l} \tag{4}$$

unde ν — frecvenţa undei ultrasonore.

3. Descrierea instalaţiei

Elementele instalaţiei reprezentată în fig. 3 sînt plasate pe un banc optic (tip I.F.A.), cu lungimea de 2 m, gradat în mm. Laserul cu He — Ne (L.G. 750 I.F.A.) dă fascicolul paralel de lumină monocromatică, care după ce este lărgit de lentila L_1, trece prin cuva cu lichidul în care se produc unde staţionare. Lentila L_2, cu distanţa focală de 4,75 cm, situată la distanţa d de cuvă, concentrează în planul focal razele emergente şi proiectează o imagine mărită pe ecranul E, aflat la distanţa $g \gg f$. Cuva, confecţionată din alamă, concepută astfel încît să permită determinări la diferite temperaturi, este de formă paralelipipedică cu două feţe transparente din sticlă optică. Grosimea plăcilor de sticlă este de 20 mm, asigurînd o izolare termică corespunzătoare. Pereţii metalici sînt dubli, realizînd o incintă prin care circulă agentul termic termostatat. Temperatura în interiorul cuvei se măsoară cu un sistem de termocuple şi compensator. Cristalul piezoelectric (Q) este excitat de la un generator de înaltă frecvenţă cu caracteristicile ; banda continuă de lucru $1-15MH_z$ stabilitatea pentru frecvenţă $10^{-4}-10^{-5}$, puterea reglabilă 0 — 15 W, necesară pentru a alege valoarea care să acopere pierderile pe linie, dar să nu producă fenomenul de cavitaţe în lichid, perturbînd vizualizarea pe ecran. Undele staţionare se propagă între piezocuarţul Q şi reflectorul R pe o distanţă reglabilă micrometric perpendiculară pe direcţia luminii. Frecvenţa semnalului de excitaţie se măsoară cu frecvenţmetrul digital, valoarea lungmii l se citeşte pe bancul optic, iar cea a lui p' se determină fotografiind sistemul de striaţii şi citind filmul la un microscop prevăzut cu şurub micrometric pentru deplasarea orizontală a măsuţei. În fig. 4

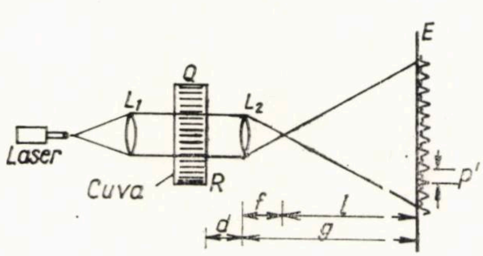


Fig. 3. Schema optică a instalaţiei pentru proiectarea fronturilor undei sonore staţionare pe ecran.

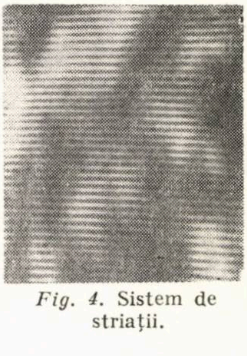


Fig. 4. Sistem de striaţii.

este dată fotografia unui sistem de striaţii, obţinut pentru alcool etilic la frecvenţa $\nu = 4159{,}82$ KHz. Însumînd erorile care apar la măsurarea fiecărei mărimi ce intră în formula (4) se obţine o eroare relativă pentru viteză de 0,1 — 0,2%. Pentru verificarea instalaţiei s-au făcut măsurători pentru apă distilată şi cîteva lichide organice. Valorile obţinute, date în tabelul I, concordă cu cele din literatura de specialitate [4], [5] şi se înscriu în limita erorii calculate.

Tabel I

Viteza de propagarea ultrasunetelor, obţinută prin metoda striaţiilor

Lichidul	Densitatea (Kg/m^3)	Temperatura (°C)	Viteza (m/s)
Apă distilată	997	25	1 496
Acetonă	792	20	1 191
Toluen	863	26	1 308
Alcool etilic absolut	789	20	1 182

4. Concluzii

Structura fină în sistemul de striaţii este o consecinţă naturală a interferenţei secundare a razelor difractate. Eroarea mică obţinută prin această metodă dă posibilitatea unor determinări cantitative.

Folosirea unui laser drept izvor monocromatic dă posibilitatea ca zone relativ mari de lichid să poată fi studiate, iar variaţiile locale (temperatură, densitate etc.) să fie detectate prin variaţiile produse asupra imaginii observate pe ecran.

Faţă de metoda de difracţie a lui Debye-Sears, întîlnită mai des în laboratoarele din ţara noastră [6], această metodă dă o eroare mai mică deoaece distanţa p′ este mediată pe un număr mare (30 — 40) de striaţii.

Instalaţia descrisă prezintă avantajul că este realizată cu aparatură modernă şi precisă fabricată în ţara noastră.

BIBLIOGRAFIE

1. PILWON KANG, F. C. YOUNG — *Amer. Journ. Phys.* 40, 697 (1972).
2. G.W. STROKE — *An Introduction to COHERENT OPTICS and HOLOGRAPHY* (Academic press, New—York. London 1966).
3. G. FOWLES — *Introduction to Modern Optics* (Holt Rinehart and Winston, New York, 1968).
4. F. V. NOZDREV — *Primenenie ultraakustiki v moleculiarnoi fizike* (Gosudarstvennoe izdatelstvo fizico-matematicescoi litetaturi, Moskva, 1958).
5. L. BERGMAN — *Ultrazuk i ego primenenie v nauke i tehnike* (Izdatelstvo inostranoi litertauri, Moskva, 1956).
6. V. DIMA, CLEOPATRA GHERBANOVSCHI — *Ann. Univ. Buc.*, XVIII, 80 (1969).

Primit la redacţie în 22—X—1976

ANALELE UNIVERSITĂȚII BUCUREȘTI, FIZICĂ, XXVI, 1977, pag. 77—81

RELAXAREA MAGNETICĂ NUCLEARĂ ÎN SOLUȚII APOASE DE NEELECTROLIȚI

D. BORȘAN, ȘT. LEVAI
Facultatea de fizică, Universitatea din București*

Abstract : In the paper are presented the dependence of the concentration of T_1, D_t, and η in three aquens solutions of nonelectolits : water + acetone, water + ethylic alcohol and water + normal prophylic alcohol.

The presence of the molecules of the nonelectrolit into water, in reduced number, determins the alteration of the quasicristalline structure from the pure water into a new structure of the clatrats type. For the experimented nonelectrolits, the struture of the formed clatrats is of II type, having the formulae R.17 H_2O.

The maximal consolidation of the structures appears for the concentrations near 0.05 value (expressed in molar fraction).

Introducere

Studiul soluțiilor apoase de neelectroliți prin diferite metode a stabilit că aceste soluții prezintă o serie de particularități în domeniul concentrațiilor mici a moleculelor de neelectrolit în apă [1 — 4]. Comportarea deosebită a acestor soluții față de alte soluții lichide se încearcă a se explica pe baza modificărilor ce au loc în structura cuasicristalină a soluțiilor în acest domeniu de concentrație a neelectrolitului. Concluziile cu privire la modificările structurale posibile din aceste soluții sînt diferite și uneori contradictorii. Din literatură se pot contura două păreri privind modificările structurale în soluțiile apoase de neelectroliți și anume : 1) La concentrații mici ale moleculelor de neelectrolit în apă, în soluție se păstrează și se consolidează structura cuasicristalină existentă în apa pură. 2) Prezența moleculelor de neelectrolit, în concentrație mică, în apă, determină formarea unei structuri cuasicristaline diferită de cea existentă în apa pură.

Rezultatele pe care le-am obținut din studiul dependenței timpului de relaxare magnetică nucleară spin-rețea T_1, a coeficientului de difuzie la translație D_t și a coeficientului de vîscozitate η, în funcție de concentrația neelectrolitului, în trei soluții apă-acetonă, apă-alcool etilic și apă-alcool propilic normal, ne permit să tragem unele concluzii cu privire la modificările structurale ce au loc în aceste soluții.

Măsurătorile efectuate

Cele trei soluții apoase de neelectroliți polari au fost preparate în următoarele concentrații (exprimate în fracție molară) ale neelectrolitului în apă : 0,0 ; 0,05 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 ; 0,9 ; 1,0. Substanțele folosite au fost de puritate cromatografică iar apa bidistilată și deionizată. Fiolele cu soluții, folosite la măsurarea lui T_1 și D_t, au fost supuse la cîte cinci cicluri de înghețare în azot lichid, dezghețare și vidare concomitentă după care au fost închise sub vid pentru a elimina oxigenul absorbit. Toate măsurătorile au fost efectuate la temperatura constantă de 25° C.

T_1 și D_t au fost măsurați la un relaxometru RMN în impulsuri [5] avînd schema de formare a impulsurilor îmbunătățită [6]. Pentru măsurarea lui T_1 am folosit perechea de impulsuri $\frac{\pi}{2} - \tau(\text{variabil}) - \frac{\pi}{2}$ iar pentru D_t seria $\frac{\pi}{2} - \tau\ (\text{fix}) - \pi$ și diferite valori pentru gradientul cîmpului magnetic în probă. Pentru măsurarea lui η am folosit un viscozimetru semiautomat Oswald cu capilar.

---

* Centrul Național de Fizică C.P. 5211, Măgurele — București

Rezultatele obținute și interpretarea lor

Dependența lui T_1, D_t, η funcție de concentrația X a neelectrolitului în apă (exprimată în fracție molară) este redată în figurile 1, 2 și 3. Dependența produselor $D_t\ \eta$ (coeficientul de difuzie izovîscos) și $T_1\eta$ este redată în figurile 4—9.

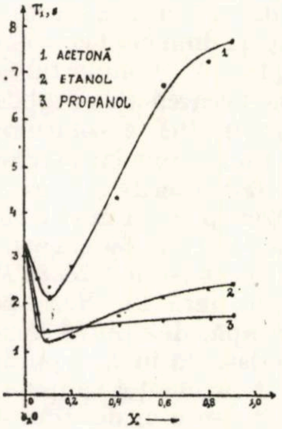


Fig. 1

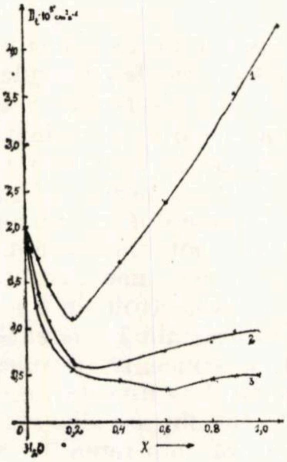


Fig. 2

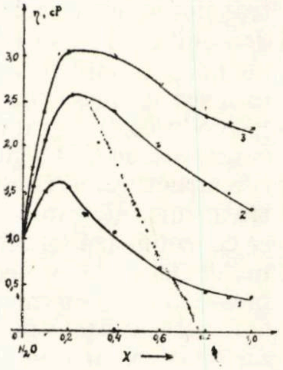


Fig. 3

După cum se vede din figura 1, T_1 atinge o valoare minimă la concentrații apropiate de valoarea $X = 0{,}05$. Valori extreme prezintă D_t și η pentru concentrații ceva mai mari. Asemenea comportări ale unor mărimi fizice, care depind de interacțiunile particulelor din sistem și de mobilitatea acestora, pot fi excplicate numai dacă se admite ipoteza că în sistemul respectiv există două tendințe opuse. Orice valoare extremă a unei mărimi poate fi atinsă în starea în care una din cele două tendința este dominantă. Pentru a interpreta rezultatele plecăm de la ipoteza că în sistem există două tendințe și anume : 1) O tendință de ordonare a moleculelor de apă (se înțelege ordonare la mică distanță cu toate particularitățile ei pentru starea lichidă), determinată de prezența moleculelor de neelectrolit care predomină la concentrații mici. În cazul consolidării maxime T_1 prezintă minim. 2) O tendință de distrugere a ordonării, determină de aceeași cauză, care predomină la concentrații mari. Justificarea acestei ipoteze rezultă din dependența ce există între relaxarea spin-rețea și mișcările posibile ale moleculelor, mișcări determinate de un anumit tip de interacțiune între molecule.

Realizarea concretă a ordonării sau distrugerea ei poate fi explicată folosind un anumit model structural pentru soluţii. Folosind modelul cuasicristalin al apei [7], consolidarea maximă a structurii în ipotezele : 1) moleculele de apă aparţin fie reţelei fie ocupă golurile [8] ; 2) numărul moleculelor din reţea ce revin unui gol este egal cu 2 [9] ; 3) jumătate din numărul de goluri este ocupat de moleculele de apă [10], se obţine pentru

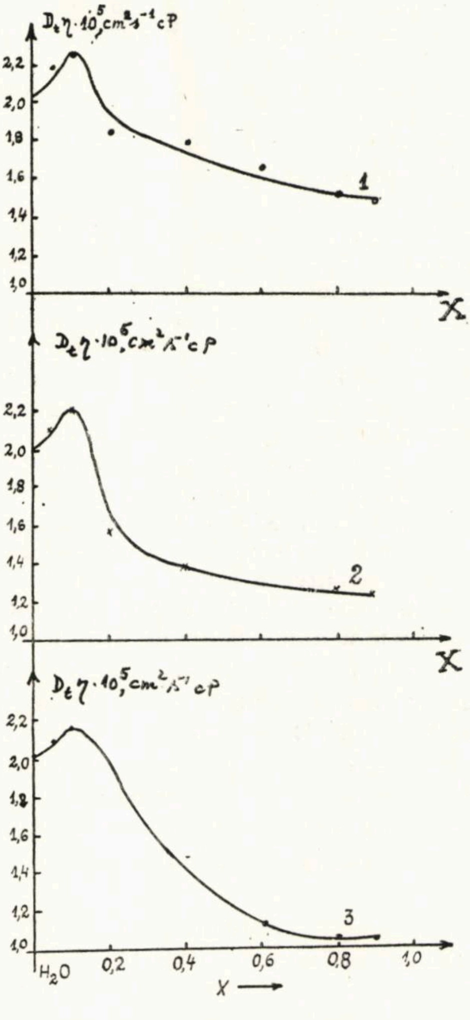


Fig. 4,5,6

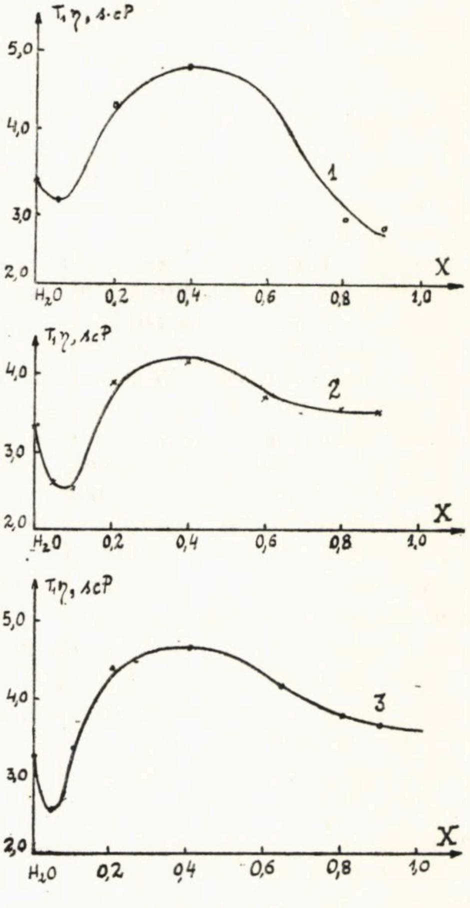


Fig. 7,8,9

concentraţia X = 0,2. Pentu moleculele de neelectrolit cu dimensiuni relativ mari (etanol, propanol), consolidarea maximă trebuie să se atingă la concentraţii mai mici decît la acetonă. După cum se vede din figura 1, T_1 nu are minim la X = 0,2 şi nici nu se constată o deplasare a minimelor, prezisă de modelul de mai sus.

Deci rezultatele obţinute nu confirmă acest model.

Modelul structural pentru soluţii pe care îl confimă rez atele este modelul de CLATRAT. Conform acestui model moleculele de electrolit vor determina aranjarea moleculelor de apă, într-o reţea cua cristalină de tipul clatratului, puternic dezlînată, în care vor ocupa goluri . Concentraţia structurii de clatrat va fi maximă cînd toate golurile din tructură vor fi ocupate de moleculele de neelectrolit. În acest caz T_1 va înregistra un minim. Dacă numărul moleculelor de neelectrolit creşte în continuare, structura de clatrat va fi distrusă. Dimensiunile relativ mari ale moleculelor de neelectroliţi folosiţi ne fac să credem că ele pot forma structuri de clatrat de tipul II în care pot ocupa numai golurile de tipul 3, avînd formula R. 17 H_2O [11, 12]. Fracţia molară, pentru care concentraţia clatratului este maximă (ocuparea tuturor golurilor de tipul 3), am calculat-o şi este egală cu $X = 0{,}05$, pentru toţi neelectroliţii folosiţi. După cum se vede din figura 1 acest rezultat este confirmat de măsurători. Deplasarea minimelor lui T_1 în jurul valorii $X = 0{,}05$ se explică prin efectul diferit de distrugere a structurii pe care îl au moleculele celor trei neelectroliţi. Variaţia lui T_1 pentru concentraţii mari $X > 0{,}2$ nu ne permite să tragem unele cncluzii privind modificările din soluţii. Ele pot fi trase din dependenţa lui D_t de X (fig. 2). În cazul amestecurilor, se consideră, în mod convenţional, că dacă $N_A/N_B > 3$, unde N_A şi N_B este numărul total de protoni din soluţie, conţinuţi de moleculele A respectiv B, se studiază influenţa moleculelor B asupra difuziei moleculelor A şi invers. Pentru soluţiile folosite, D_t reflectă influenţa neelectrolitului asupra difuziei moleculelor de apă cînd $X \leqslant 0{,}1$ şi influenţa moleculelor de apă asupra difuziei moleculelor de neelectrolit cînd $X \geqslant 0{,}2$. Din figură se vede că D_t scade puternic la concentraţii mici. Scăderea se explică prin formarea structurilor de clatrat care determină o creştere a barierei de potenţial la mişcarea de translaţie a moleculelor de apă, fapt ce determină micşorarea mobilităţii lor (ordonare). Pentru $0{,}1 \leqslant X \leqslant 0{,}2$, $N_A/N_B \to 1$ şi D_t va măsura un proces global, astfel că nu se poate şti care molecule au mobilitatea mai mare. Cînd $X > 0{,}2$, D_t caracterizează modificarea mobilităţii moleculelor de neelectrolit, datorită prezenţei apei. Pentru acetonă D_t creşte puternic datorită procesului de formare şi distrugere a complecşilor apă-acetonă. Pentru alcooli D_t variază puţin cînd $X > 0{,}2$. Mobilitatea mică este datorată consolidării lanţurilor alcoolice de către moleculele de apă.

Variaţia $\eta = F(X)$ (fig. 3) caracterizează modificările interacţiilor dintre moleculele sistemului, modificări ce influenţează şi asupra lui D_t. Pentru a pune în evidenţă variaţia lui D_t, datorită numai modificărilor structurale, am reprezentat grafic $D_t\eta$ funcţie de X (fig. 4, 5, 6). Pentru sistemele în care nu apar mdificări structurale, $D_t\eta$ funcţie de X va fi o dreaptă paralelă cu axa concentraţiilor. Dacă în sistem au loc modificări structurale, $D_t\eta$ are o valoare extremă. Pentru toate soluţiile, $D_t\eta$ are un maxim pentru $0{,}05 \leqslant X \leqslant 0{,}1$. Aceste maxime indică existenţa modificărilor structurale din sistem. Consolidarea structurii (ocuparea golurilor) determină o micşorare a lui $D_t\eta$ iar distrugerea structurii o creştere a lui. Din grafice se vede că odată cu formarea structurii de clatrat are loc şi fenomenul de distrugere a ei. Efectul de distrugere este dominat pentru $0{,}05 \leqslant X \leqslant 0{,}1$.

Pentru acetonă, maximul este mai extins decît pentru cei doi alcooli, ceea ce indică un efect de distrugere mai mic. Efectul mai accentuat de distrugere a structurii, observat la alcooli, faţă de acetonă, se datorează dimensiunilor relativ mari ale moleculelor de alcooli. Moleculele de acetonă pot ocupa un gol mare în structura de clatrat formată, în timp ce moleculele de alcool vor pătrunde parţial şi în alt gol, determinînd distrugerea mai puternică a reţelei. Scăderea lui $D_t\eta$ pentru concentraţii mari are aceeaşi explicaţie ca şi în cazul lui D_t.

Graficele din figurile 7, 8, 9 redau dependenţa lui $T_1\eta$ funcţie de X. $T_1\eta$ are o dependenţă liniară de concentraţie pentru soluţiile în care nu se formează complecşi şi se abate de la această dependenţă în caz contrar [13]. Această diferenţă în variaţia lui $T_1\eta$ funcţie de X este şi mai evidentă dacă în sistem au loc modificări ale structurii. Variaţia lui $T_1\eta$ confirmă modificările structurale, menţionate mai sus, pe care le produce prezenţa moleculelor de neelectrolit în cantităţi mici în soluţie şi evoluţia acestei structuri pe măsură ce concentraţia neelectrolitului creşte.

Concluziile pe care le tragem sînt umătoarele : prezenţa moleculelor de neelectrolit în apă determină modificarea structurii cuasicristaline, existentă în apa pură, într-o strutură cuasicristalină nouă, de tipul structurii clatraţilor. Moleculele de neelectrolit vor ocupa golurile existente în noua structură, ducînd la consolidarea ei. Pe măsură ce moleculele de neelectolit ocupă golurile are loc şi fenomenul de distrugere a structurii. Efectul de distrugere este mai mare în cazul moleculelor cu dimensiuni relativ mari. Fenomenul de distrugere este influenţat şi de interacţiile specifice dintre moleculele neelectrolitului dat şi moleculele de apă.

BIBLIOGRAFIE

[1] F. FRACUS, D. J. IVES. Quart Rev., 20, 1, 1966
[2] V. A. MIHAILOV. J.S.H., 9, 788, 1968
[3] K. A. VALIEV. J.S.H., 5, 7, 1964
[4] N. V. CECALIN. J.S.H., 12, 536, 1971
[5] ŞT. LEVAI, D. BORŞAN, Anal. Univ. Buc., XIX, 19, 1970
[6] ŞT. LEVAI, D. BORŞAN, A. LEPĂDATU, E.E.A., V. 19, Nr. 2, 1975
[7] V. A. MIHAILOV, J.S.H., 9, 12, 1968
[8] IU. V. GURICOV, J.S.H., 6, 817, 1965
[9] O. I. SAMOILOV. *Structure of aquens electrolites solutions and the Hydration of Ions, a/b*, New York, 1965
[10] M. D. DANFORT, H. G. LEVY. J. Amer. Chem. Soc., 84, 3965, 1962
[11] W. F. CLAUSSEN. J. Chem. Phys., 19, 259, 1951
[12] M. STACKELBERG. J. Electrochem., 58, 25, 1954
[13] J. GIULIOTTO, G. LANZI, J. Chem. Phys., 24, 632, 1956

Primit la redacţie în 15—XII—1976

ANALELE UNIVERSITĂȚII BUCUREȘTI, FIZICĂ, XXVI, 1977, pag. 83—87

LES FONCTIONS RADIALES DE DISTRIBUTIONS ET LES NOMBRES MOYENS DE COORDINATION DES LIQUIDES (PENTANE ET HEXANE).

V. N. DIMA
Faculté de Physique, Université de Bucarest *

Résumé : Le memoire présente le mode d'obtenir les fonctions radiales de distribution g(r) par les methodes de la statistique moderne des liquides. Les rézultats obtenus pour pentane et hexane dans un intervalle de température qui dépasse de 100°C leurs température de fusion sont présentés sons forme numerique et graphique. L'aspect des fonctions g(r) confirme les rézultats experimentals d'après lesquels il existe dans les liquides un ordre à petite distance. On calcule à partir des fonctions g(r) les deux premiers nombres moyens de coordination z_1 et z_2 en fonction de la température. z_2 décroit de façon à peu pres linéaire à mesure que la température augmente, tandis qu'on remarque pour z_1 de légères déviations à la linéarité.

Les fonctions radiales de distribution jouent un rôle essentiel dans la physique de l'état liquide. Elles permettent le calcul des nombreuses grandeurs comme : l'energie interne, la pression, les compréssibilités, les temps de rélaxations etc. À cause de leur caractère probabiliste les fonctions radiales de distribution permettent de faire des suppositions sur la structure des liquides en déterminant les rayons moyens des premieres sphères de coordination.

La théorie statistique moderne de l'état liquide qui emploie les nombres coordination du solide cristallin $n_1, n_2, \ldots$, qui sont des constantes à la variation du temps, on introduit pour le liquide les nombres moyens de coordination $z_1, z_2, \ldots$, comme les nombres moyens de particules (atomes on molécules) appartenant aux couches sphériques comprises entre deux minimum successives du g(r) [1], de façon que

$$\left.\begin{aligned} z_1 &= \frac{4\pi}{v}\int_0^{r_{m1}} g(r)\; r^2\; dr, \\ z_2 &= \frac{4\pi}{v}\int_{r_{m1}}^{r_{m2}} g(r)\; r^2\; dr, \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

où $v = \frac{V}{N}$ avec N le nombre total de particules.

Pour trouver les valeurs des nombres z_1 et z_2 il faut connaître la fonction g(r). L'expression théorique exacte de cette fonction est pratiquement impossible d'obtenir à cause des difficultés mathématiques lorsqu'on cherche à résoudre les équations intégrales vérifiées par g(r). Ces équations obtenues par Bogoliubov [2], Kirkwood [3], Born et Green [4], sont non-linéaires et contiennent la fonction inconnue g(r) dans le noyau des intégrales.

En employant l'approximation de superposition et quelques résultats obtenus par Kirkwood et ses colaborateurs [5] nous avons obtenu les fonctions radiales de distribution g(r) pour pentane et hexane sons forme numérique et graphique.

---

* Centre National de Physique — P.O Box 5211 Măgurele, Bucarest

Pour pouvoir décrire les intéractions entre les particules du système nous avons adopté un potentiel Lennard-Jones

$$\left.\begin{aligned} \varphi(r) &= 4\varepsilon\left[\left(\frac{a}{r}\right)^{12} - \left(\frac{a}{r}\right)^{6}\right], & r \geqslant a \\ \varphi(r) &= +\infty\,, & r < a \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

où ε est le paramètre énergétique qui correspond au minimum du potentiel $\varphi(r)$, tandis que a est le paramètre radial qui correspond au $\varphi(r) = 0$.

Kirkwood et ses colaborateurs [5] ont introduit une fonction nouvelle $\psi(r)$ donnée par la relation

$$\psi(r) = r \ln g(r). \tag{3}$$

Après avoir développer en série ψ en fonction de $\frac{\varepsilon}{KT}$

$$\psi(r) = \psi_0(r) + \frac{\varepsilon}{KT}\psi_1(r) + \left(\frac{\varepsilon}{KT}\right)^2 \psi_2(r) + \ldots, \tag{4}$$

ils ont intégré numériquement à l'aide des calculateurs électroniques IBM les intégrales satisfaites par $\psi_k(r)$ déduites des équations pour g(r). Tandis que la fonction g(r) est fonction de température et de densité, les ψ_k sont seulement fonctions de r de façon qu'elles sont les même pour toutes les liquides.

En passant au systéme de référence lié au système précédent par la relation $x = \frac{r}{a}$, en employant la relation (3) et les valeurs de a et ε obtenues dans la référence [6], nous avons obtenu les fonctions g(x) sous forme numérique et graphique, pour pentane et hexane dans un intervalle de température qui dépasse de 100°C la température de fusion, à l'aide d'un calculateur IBM.

Nous avons pris en considération des variations de la température de 5 en 5 degres et nous avons calculé, de cette façon 20 fonctions g(x) pour chaque liquide. Pour chaque température nous avons choisi 30 valeurs de x comprise entre $x = 1$ et $x = 3$. Nous ne présenterons pas ici touts les résultats obtenus. Dans le tableau 1 nous présentons les valeurs numé,riques de la fonction g(x) seulement pour la première et la dernière température de l'intervalle considére, pour les deux liquides mentionés, le pentane et le hexane.

Les valeurs des fonctions g(x) donnees dans le tableau 1 sont représentées graphiquement dans les figures 1 et 2.

Tableau 1

x	Pentane		Xexane	
	g(x) T = 143°K	g(x) T =238°K	g(x) T = 178°K	g(x) T = 273°K
1,00	0,310052	0,603997	0,329866	0,572996
1,04	1,560038	1,563375	1,557465	1,561104
1,04	3,064818	2,298492	2,976070	2,339377
1,12	3,687408	2,521937	3,549604	2,582625
1,16	3,471289	2,392932	3,344743	2,449585
1,20	2,951422	2,135223	2,857548	2,179136
1,24	2,421461	1,865853	2,358746	1,896489
1,32	1,642123	1,434868	1,619531	1,446701
1,40	1,211716	1,164254	1,206210	1,166703
1,48	0,982815	1,003280	0,984261	1,001506
1,56	0,865387	0,911658	0,869273	0,908213
1,64	0,814557	0,865535	0,818912	0,861793
1,72	0,808089	0,851116	0,811664	0,847885
1,80	0,834359	0,861147	0,836331	0,858955
1,88	0,889923	0,893009	0,887457	0,892265
1,96	0,969939	0,942560	0,966208	0,943594
2,00	1,017598	0,974505	1,012162	0,976445
2,04	1,069293	1,009104	1,062069	1,012075
2,12	1,172334	1,075175	1,161192	1,080344
2,20	1,221326	1,108493	1,208565	1,114620
2,28	1,188027	1,106681	1,178400	1,105567
2,36	1,072296	1,055694	1,071021	1,057006
2,44	1-048711	1,038542	1,047904	1,039228
2,52	0,995923	1,011624	0,997896	1,010928
2,60	0,953965	0,985975	0,957612	0,984293
2,68	0,975540	0,987433	0,966733	0,986690
2,76	0,983223	0,985960	0,983285	0,985637
2,76	0,983223	0,985960	0,983285	0,984637
2,84	0,983628	0,984376	0,983449	0,984149
2,92	0,978819	0,983248	0,979108	0,982861
3,00	0,979788	0,985510	0,980309	0,985114

Le caractère oscilatoire des fonctions g(x) reflète l'arrangement ordoné, ,,cristallin'' des particules du liquide, tandis que son caractère ,,amortisé'' indique la décroissance de l'ordre à mesure que la distance augmente. L'aspect de la fonction g(x) donné dans les graphiques des figures 1 et 2 se montre en bon accord avec les connaissances expérimentales sur la structure de l'état liquide, car les expériences de diffraction des rayons X, électrons, neutrons lents et ,,froids'', de diffusion de la lumière etc, ont mis en évidence l'existence d'une ordre à petite distance dans les liquides.

Premièrement nous avons employé les fonctions g(x) pour calculer les nombres moyens de coordination de premier et de deuxième ordre pour les deux liquides étudiés, en employant les relations (1) exprimées dans le systéme de référence de x, de façon que

$$\left.\begin{aligned} z_1 &= \frac{4\pi a^3\ N_0\ \rho}{\mu}\int_1^{x_{m1}} g(x)\ x^2\,dx, \\ z_2 &= \frac{4\pi a^3\ N_0\ \rho}{\mu}\int_{x_{m1}}^{x_{m2}} g(x)\ x^2\,dx, \end{aligned}\right\} \qquad (5)$$

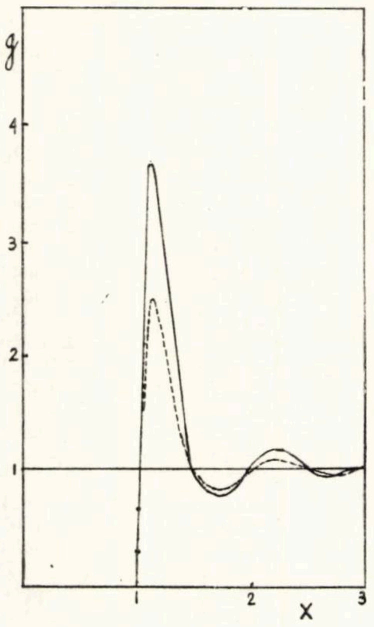


Fig. 1 La fonction g(x) pour pentane

—— courbe calculée à T = 143°K

- - - - courbe calculée à T = 238°K

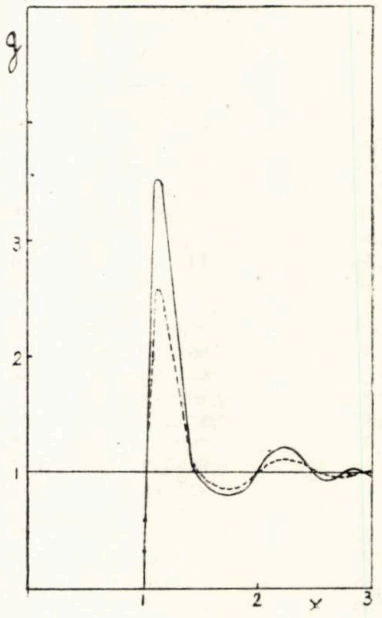


Fig. 2. La fonction g(x) pour hexane

—— courbe calculée à T = 178 °K

- - - - courbe calculée à T = 273°K

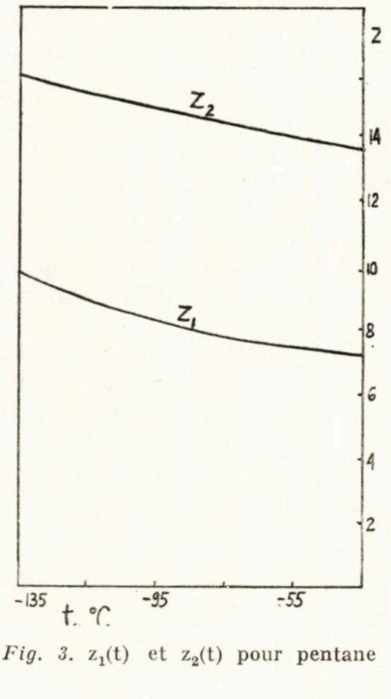


Fig. 3. $z_1(t)$ et $z_2(t)$ pour pentane

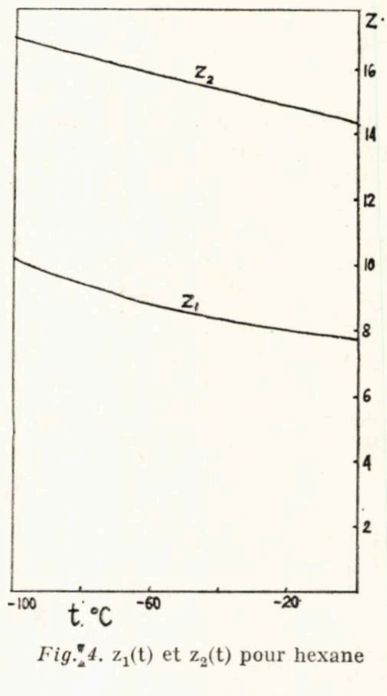


Fig. 4. $z_1(t)$ et $z_2(t)$ pour hexane

où N_0, μ et ρ désignent respectivement le nombre d'Avogadro, le poids molaire et la densité.

Tableau 2

Pentane			Hexane		
T, °K	z_1	z_2	T, °K	z_1	z_2
143	9,60	15,60	178	10,05	17,01
148	9,32	15,42	183	9,76	16,46
153	9,10	15,25	188	9,60	16,33
158	8,90	15,12	193	9,44	16,15
163	8,81	15,01	198	9,28	16,01
168	8,62	14,90	203	9,16	15,04
173	8,45	14,76	208	9,03	15,70
178	8,83	14,69	213	8,89	15,58
183	8,17	14,59	218	8,70	15,56
188	8,08	14,47	223	8,66	15,42
193	7,97	14,39	228	8,56	15,22
198	8,85	14,23	233	8,50	15,20
203	7,80	14,15	238	8,35	15,15
208	7,68	14,02	243	8,25	15,02
213	7,61	13,90	248	8,17	14,89
218	7,49	13,82	253	8,05	14,77
223	7,41	13,74	258	7,98	14,68
228	7,36	13,62	263	7,88	14,60
233	7,25	13,51	268	7,76	14,49
238	7,17	13,45	273	7,68	14,22

On remarque que z_1 et z_2 diminuent à mesure que la température augmente. Pour les intervalles de température considérés, ces diminutions sont pour pentane de 25,3 % pour z_1 et de 13,3 % pour z_2, et pour hexane respectivement de 23,6% et 14,6%. Les diminutions sont pratiquement linéaries pour z_2, tandis que pour z_1 on observe des déviations à la linéarité, comme on remarque en examinant les courbes des figures 3 et 4.

BIBLIOGRAFIE

[1] I. Z. FISER, *Statisticeskaia teoria jidkostei*, Moskva, 1961.

[2] N. N. BOGOLIUBOV, *Problemî dinamiceskoi teorii v statisticeskoi fizike*, Gostehizdat, 1946.

[3] J. KIRKWOOD et E. BOGGS, J. Chem. Phys., 10, 394, 1942.

[4] M. BORN et H. GREEN, Proc. Roy. Soc., A 188, 10, 1946.

[5] J. KIRKWOOD, V. LOVINSON et B. ALDER, J. Chem. Phys., 20, 929, 1952.

[6] J. O. HIRSCHFELDER et co., *Molecular theory of gases and liquids*, London, 1954.

Primit la redacţie la 15 IV 1976

ANALELE UNIVERSITĂȚII BUCUREȘTI, FIZICĂ, XXVI, 1977, pag. 89—95

FOTOCELULE PE BAZĂ DE STRATURI SUBȚIRI DE CdS

I. DIMA, I. SECĂREANU, I. LICEA

Facultatea de Fizică, Universitatea din București*

Abstract: In this work are presented some experimental results concerning to the preparation of certain solar cells with CdS—Cu_2S heterojunctions in which the CdS thin film was deposited by vacuum evaporation and the Cu_2S thin film was obtained by the „dipping" method. Some results on the experimental I — V characteristics at illumination and the efficiency of the cells are also given.

1. Introducere

Cercetările pe plan mondial privind conversia energiei solare în energie electrică efectuate în ultimul deceniu au condus la elaborarea mai multor metode tehnologice de obținere a unor celule solare cu heterojoncțiune CdS—Cu_2S pe baza straturilor policristaline de CdS [1 — 12]. Principalele obiective urmărite au fost creșterea eficienței conversiei energiei luminoase în energie electrică și studiul caracteristicilor de lucru ale celulei. În acest scop o atenție deosebită a fost acordată tehnologiei obținerii straturilor subțiri cu structură și compoziție optime și a unei heterojoncțiuni cu cea mai adecvată structură de benzi. S-a urmărit de asemenea lărgirea domeniului spectral al sensibilității celulei solare și evitarea proceselor de degradare [13]

În lucrarea de față sînt prezentate rezultatele experimentale privind obținerea unor celule solare cu heterojoncțiune CdS—Cu_2S, la care stratul subțire de CdS a fost obținut prin evaporare în vid, iar stratul de Cu_2S s-a obținut pe cale chimică. De asemenea sînt prezentate caracteristicile I — V ale unor celule de diferite performanțe obținute la iluminare cu o lampă cu filament de wolfram, precum și eficiența de conversie la lumină solară.

2. Obținerea fotocelulelor

Strutura fotocelulei cu heterojoncțiune CdS — Cu_2S este dată în Fig. 1. Pe substratul de sticlă șlefuită este depus stratul de argint, care constituie primul electrod; urmează un strat de zinc, peste care este depusă sulfura de cadmiu. Urmează apoi un strat de sulfură de cupru, care, în contact cu sulfura de cadmiu formează heterojoncțiunea. Peste sulfura de cupru este depus al doilea electrod de aur, sub formă de pieptene.

Ambii electrozi se obțin prin evaporarea în vid a metalelor respective, de pe bandlete din metale greu fuzibile, încălzite electric. În timpul depunerii argintului, pentru o aderență bună, suportul de sticlă, în prealabil degazat termic în vid, a fost menținut la o temperatură de 150°C. La depunerea electrodului de aur pe sulfura de cupru, suportul a fost menținut la temperatura camerei.

---

* Centrul Național de Fizică, P.O. BOX 5211, Măgurele-București

Cei doi electrozi trebuie să formeze contacte neredresoare și de joasă rezistență cu straturile semiconductoare respective. De aceea între Ag și CdS s-a interpus un strat de zinc. Pentru a asigura o aderență bună, stratul de zinc a fost depus electrolitic într-o soluție pe bază de sulfat de zinc.

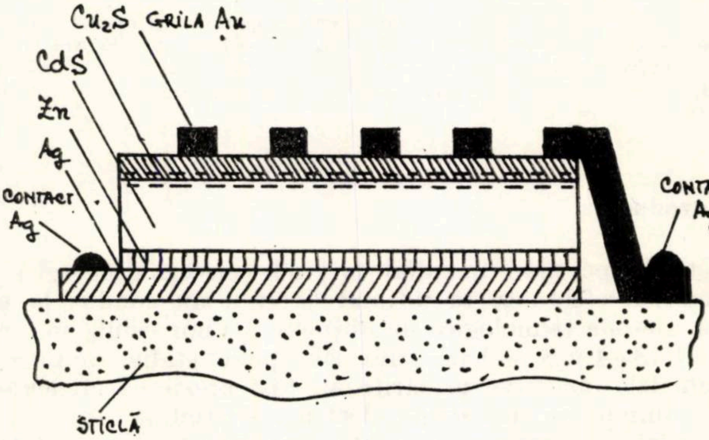


Fig. 1. Structura fotocelulei cu heterojoncțiune $CdS-Cu_2S$.

În afară de faptul că realizează un contact ohmic între Ag și CdS, zincul, în timpul depunerii sulfurii de cadmiu, difuzează în aceasta, producîndu-i o scădere a rezistivității. Acest fapt conduce, evident, și la o ușoară modificare a structurii de benzi a heterojoncțiunii în partea dinspre electrodul de zinc (Fig. 2).

Stratul de sulfură de cadmiu a fost obținut prin evaporarea termică în vid înaintat a CdS de înaltă puritate. În timpul depunerii au fost controlate și înregistrate temperaturile suportului și evaporatorului.

Viteza de evaporare care influențează proprietățile fotoelectrice și aderența sulfurii de cadmiu la suport, a putut fi reglată variind temperatura creuzetului și distanța acestuia față de suport.

Straturile de CdS, depuse la temperaturi ale suportului de 100 — — 300°C, au fost policristaline și întotdeauna de tip n. Grosimea straturilor, măsurată cu un interferometru Linnik, a fost de 10 — 20 μm.

Studiul prin difracție de electroni a arătat că la temperaturi ale substratului sub 120°C și peste 300°C filmele au structură de tipul wurtzitei. În domeniul 120 — 300°C structura cubică devine mai pronunțată, ponderea ei trecînd printr-un maxim la 220°C, acolo unde și rezistivitatea stratului de CdS atinge un maxim.

În timpul formării stratului de Cu_2S pe CdS și la tratamentul posttermic, cuprul difuzează adînc în stratul de CdS mărindu-i rezistivitatea și fotosensibilitatea. În cazul în care stratul de Cu_2S se formează pe cale chimică, se produce și o difuzie a CuCl și a $CdCl_2$ în CdS, ceea ce are drept consecință o scădere a rezistivității, dar și o creștere a fotosensibilității.

Pentru formarea stratului de sulfură de cupru s-a recurs la un procedeu chimic (dipping), care constă în scufundarea stratului de CdS într-o soluție care conține ioni de cupru monovalenți (Cu^+). A fost folosită o soluție de $CuCl-NH_4Cl$. Reacția de formare a sulfurii de cupru este :

$$\begin{array}{cccc} CdS & + \; 2CuCl & = CuS & + \; CdCl_2 \\ \text{(solid)} & \text{(lichid)} & \text{(solid)} & \text{(lichid)} \end{array}$$

Temperatura soluției și timpul de scufundare au o influență hotărîtoare asupra curentului de scurtcircuit, tensiunii de mers în gol și factorului de umplere. Au fost stabilite temperatura soluției și timpul de scufundare care conduc la cele mai bune rezultate.

Stratul de Cu_2S format pe cale chimică a fost de tip p cu o rezistivitate de 10^{-2} Ω cm.

Menționăm că în procesul de dipping nu se formează doar calcocita (Cu_2S) ci și djurleita ($Cu_{1.96}S$), digenita ($Cu_{1.8}S$) și covelita (CuS) [9, 14], care au deasemenea o conductibilitate de tip p. Prezența acestor combinații determină adesea pe diferiți autori să considere că heterojoncțiunea formată este $CdS-Cu_{z-x}S$ [13].

Pentru obținerea unor rezultate reproductibile, soluția trebuie să se afle la echilibru termodinamic [8]. Considerații termodinamice au arătat că soluții stabile de Cu^+ se pot prepara folosind complexe Cu^{2+}-clorice. O soluție de acest gen este soluția $CuCl-NH_4Cl$ folosită și de noi. S-a ales halogenura NH_4Cl deoarece cationul NH_4^+ nu acționează ca un dopant în CdS sau Cu_2S.

Compoziția soluției de dipping $CuCl-NH_4Cl$ are un efect hotărîtor asupra curentului de scurtcircuit.

Tratamentul termic în aer care urmează procesului de dipping stabilizează heterojoncțiunea și optimizează performanțele celulelor. Influența tratamentului termic asupra răspunsului spectral, rezistenței stratului de Cu_2S, curentului de scurtcircuit, tensiunii de mers în gol ca și asupra factorului de umplere, este pusă pe seama difuziei în continuare a zincului în CdS, difuziei cuprului în stratul de CdS, acțiunii oxigenului asupra stratului de Cu_2S, precum și eliminării apei din heterohoncțiune.

Celulele obținute au fost tratate termic în aer. Am observat că tratamentul termic conduce la o creștere a tensiunii de mers în gol, în timp ce influența asupra curentului rămîne mică, dacă nu se depășește un anumit timp de tratament. Oscilografierea caracteristicii I — V înainte și după tratament a arătat o îmbunătățire a factorului de umplere în urma tratamentului termic.

Presupunînd că tratamentul termic este astfel făcut încît bariera din CdS să ajungă la marginea benzii de conducție a Cu_2S, ținînd seama de difuzia cuprului și zincului în CdS și

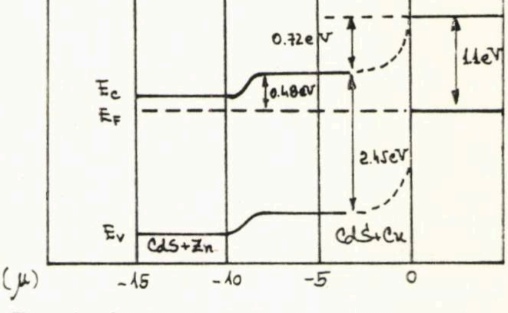


Fig. 2. Structura de benzi a heterojoncțiunii $CdS-Cu_2S$.

neținînd seama de prezența posibilă a $CuCl_2$ și $CdCl_2$ în CdS, diagrama energetică a heterojoncțiunii este cea prezentată în Fig. 2.

Menționăm că este posibil ca, în timpul depunerii stratului de CdS și al tratamentului termic să se formeze un strat subțire de ZnS între electrodul de Zn și stratul de CdS care să joace un anumit rol în proprietățile electrice și fotoelectrice ale celulei solare. Diagrama energetică, în acest caz, s-ar modifica în mod corespunzător.

3. Caracteristica I-V a fotocelulelor

Caracteristica curent-tensiune a celulei solare se poate descrie aproximativ cu ajutorul unei relații semiempirice obținute din teoria generării fotocurentului (fototensiunii) în joncțiunea p — n de forma [15]

$$I = I_S(e^{\frac{eV}{\alpha kT}} - 1) - I_L \tag{1}$$

unde e este sarcina electronului, k- constanta Boltzmann, T- temperatura absolută. I_s reprezintă curentul de saturație al joncțiunii și poate fi considerat ca un parametru ca și coeficientul α; ambele mărimi pot fi obținute din datele experimentale ale unei caracteristici I — V. Coeficientul α are valori cuprinse în mod obișnuit între 1 și 2. Termenul al doilea din (1) reprezintă curentul de iluminare. Din (1) se poate determina tensiunea de mers în gol V_{CD}

$$V_{CD} = \frac{\alpha kT}{e} \ln\left(1 + \frac{I_L}{I_S}\right) \tag{2}$$

În cadranul IV fotojoncțiunea se comportă ca sursă de curent, anume ca un dispozitiv care asigură conversia energiei luminoase în energie electrică.

Randamentul energetic al conversiei energiei luminoase în energie electrică poate fi calculat cu relația

$$\eta(\%) = \frac{P_C^{max}}{P_S} \cdot 100 \tag{3}$$

unde P_c^{max} este puterea maximă debitată de celulă pe o rezistență de sarcină, iar P_s este puterea radiației incidente absorbite.

Puterea maximă debitată de fotocelulă este dată de relația [16]

$$P_C^{max} = I_m V_m = I_S \frac{eV_m^2}{\alpha kT} e^{\frac{eV_m}{\alpha kT}} \tag{4}$$

Un caz particular este acela cînd caracteristica de lucru este aproape lineară, cînd puterea maximă debitată ia forma

$$P_C^{max} = \frac{V_{CD} \cdot I_{SC}}{4} \tag{5}$$

Se defineşte prin

$$C_F = \frac{P_C^{max}}{I_{SC} V_{CD}} \tag{6}$$

aşa numitul *coeficient de formă* (*coeficient de umplere*) al caracteristicii de lucru (în cazul caracteristicii de lucru lineare el ia valoarea minimă de 0,25).

Pentru ridicarea caracteristicii de lucru a unui fotoelement, el a fost pus să debiteze, la iluminare constantă, pe o rezistenţă variabilă. Curentul debitat de celulă prin rezistenţa de sarcină şi căderea de tensiune au fost măsurat cu un voltmetru digital cu rezistenţă de intrare mare.

S-a constatat că unele fotoelemente przintă caracteristica de forma celei date în Fig. 3, cu factorul de umplere $C_F = 0{,}65$.

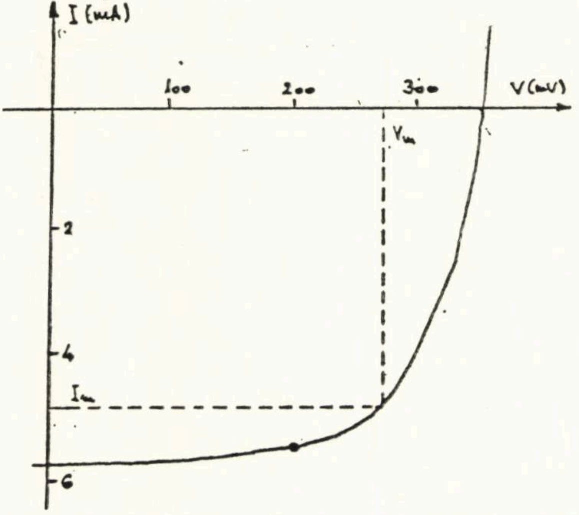


Fig. 3. Caracteristica I — V a fotocelulelor cu $C_F = 0{,}65$

Alte fotocelule prezintă caracteristica de forma dată în Fig. 4, apropiată de cazul linear menţionat mai sus, la care $C_F = 0{,}3$.

Diferenţa de formă a caracteristicilor (a factorului de umplere) poate fi pusă pe seama duratei de dipping şi a tratamentului termic.

Randamentul fotocelulelor, la lumină solară, este cuprins între 1 şi 2%.

Randamentul poate fi considerabil mărit, prin doparea adecvată a CdS, acoperirea celulei cu un strat antireflex, decaparea stratului de

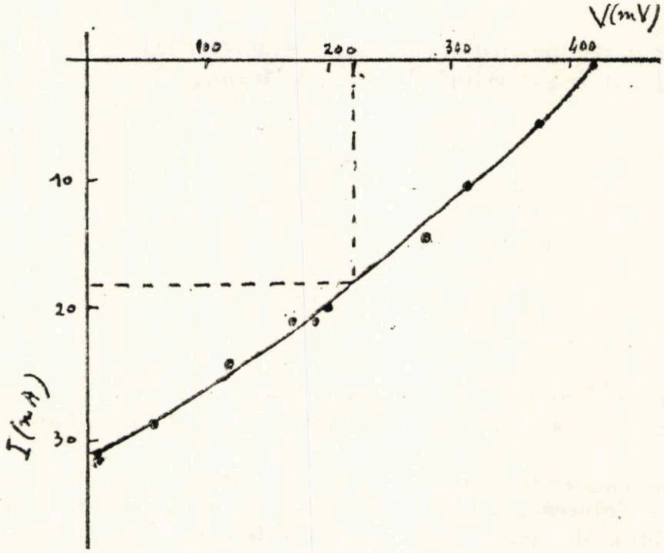


Fig. 4. Caracteristica I — V a fotocelulelor cu $C_F = 0,3$.

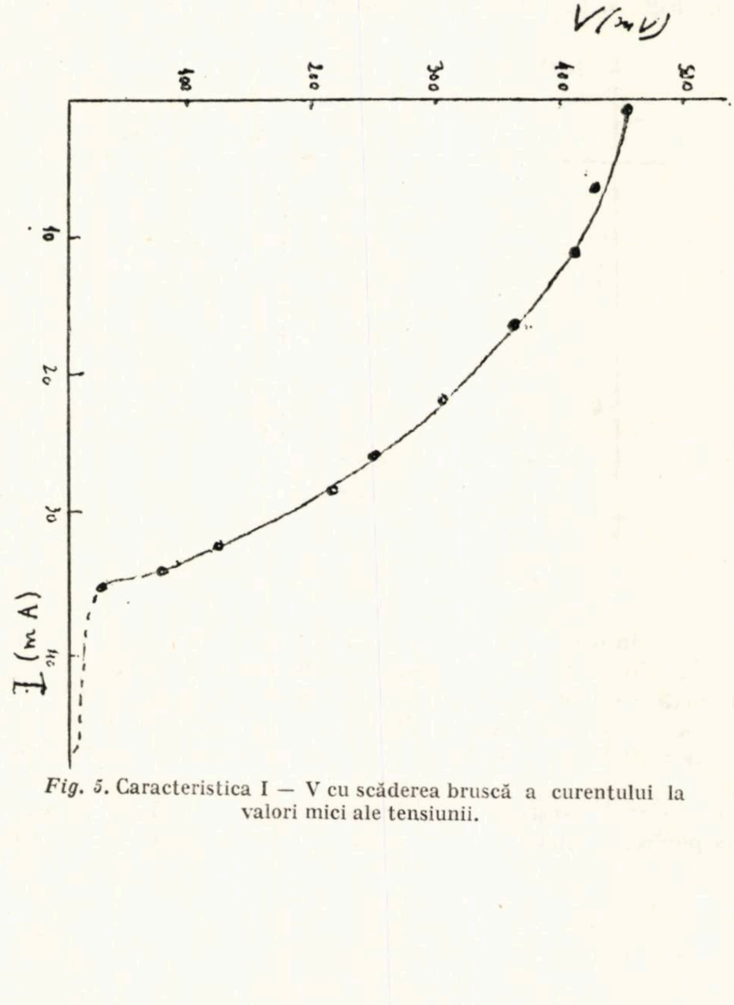


Fig. 5. Caracteristica I — V cu scăderea bruscă a curentului la valori mici ale tensiunii.

CdS înainte de dipping, aplicarea unui potențial pe probă în timpul dippingului.

Caracteristica I — V a unor fotoelemente prezintă o comportare deosebită : la tensiuni de ordinul milivolților curentul crește brusc în valoare absolută, ajungînd, pentru unele probe, să se dubleze față de valoarea extrapolată din caracteristica obișnuită (Fig. 5).

Creșterea bruscă a fotocurentului în valoare absolută pe caracteristica I — V se datorește mai multor cauze. În primul rînd existența rezistenței serie R a celulei, produce o scădere rapidă a curentului de diodă pentru valori mici ale tensiunii ($V < IR_S$), conform cu relația

$$I = I_S(e^{\frac{e(V-IR_s}{\alpha kT}} - 1) - I_L$$

În acest caz valoarea absolută a fotocurentului crește rapid. Menționăm că pentru $V = IR$ avem $I = |I_L|$, adică extrapolînd fotocurentul corespunzător punctului din care începe coborîrea curbei, obținem fotocurentul pentru heterojoncțiunea fără rezistență serie. Luînd din curbă valoarea tensiunii și a curentului, în punctul de coborîre a curbei, putem obține valoarea aproximativă a rezistenței serie.

Pe de altă parte o influență asupra formei caracteristicii de lucru o are și fotocurentul I_L.

O interpretare mai detailată a caracteristicii I — V, ca și studiul caracteristicilor spectrale ale fotocelulelor vor constitui subiectul unei lucrări separate.

BIBLIOGRAFIE

[1] H. G. GRIMMEIȘȘ, R. MEMMING, *J. Appl. Phys.*, 33, 3596, (1962)

[2] V. N. KOMAȘCENKO, G. A. FEDORUS, *Ukrain.* fiz. jurn., *13*, 688, (1968)

[3] B. A. DROZDOV, Ș. D. KURMACEV, A. A. RVACEV, *Izv. Vuzov*, ser. fiz., *3*, 80, (1966)

[4] R. J. MYTTON, *Brit. J. Appl. Phys.*, 2, 721, (1968)

[5] D. A. CUSANO, *Solid State Electronics*, *6*, 217, (1963)

[6] A. V. ANȘON, I. A. KARPOVICI, *Fiz. Teh. Poluprovod.*, *3*, 593, (1968)

[7] I. V. EGOROVA, *Fiz. Teh. Poluprovod.*, *2*, 319, (1968)

[8] A. E. V. AERSCHODT, K. K. REINHARTZ, *Proc. of ECOSEC*, 95 (1970)

[9] I. P. DAVID, S. MARTINUZZI, *Proc. of ECOSEC*, 81 (1970)

[10] N. NAKAYAMA, *Jap. Journ. of Appl. Phys.*, *10*, 1415 (1971)

[11] S. KANEV, E. KONSTANTINOVA, V. STOIANOV, R. STEFANOV, *Litovsk. fiz. sbornik*, XIII, 587 (1973)

[12] D. L. VASILEVSKI, V. V. SERDIUK, G. G. CEMERESIUK, *Fiz. Teh. Poluprovod* *9*, 2065, (1975)

[13] H. T. HOVEL, SOLAR CELLS, *Semiconductors and Semimetals*, vol. *11*, Academic Press, New York, 1975

[14] T. S. TE VELDE, *Solid State Electronics*, *16*, 1305 (1973)

[15] A. M. VASILIEV, A. P. LANDSMAN, *Poluprovodnikovie fotopreobrazovateli*, Izd. ,,Sov. Radio'', Moskva, 1971

[16] G. E. PICUS, *Osnovi teorii poluprovodnikovih priborov*, Izd. ,,Nauka'' Moskva, 1965

Primit la redacție in 3—I—1977

ANALELE UNIVERSITĂŢII BUCUREŞTI, FIZICĂ, XXVI, 1977, pag. 97—103

STRUCTURAL AND ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF POLYCRYSTALLINE SEMICONDUCTING CdS AND CdSe THIN FILMS

V. RUXANDRA, I. LICEA
Faculty of Physics, University of Bucharest*
N. BĂLŢĂŢEANU
Institute for Atomic Physics, Bucharest*

Abstract: The work contains the results of some investigations on the structural properties of semiconducting polycrystalline CdS and CdSe thin films, correlated to the study of electrical conduction in strong electric fields. The influence of irradiation with accelerated electrons on the structural as well as electrophysical properties of such films is considered also.

1. Introduction

In the last ten years the studies carried out on the electrophysical properties of semiconducting polycrystalline thin films of $A^{II}B^{IV}$ compounds obtained in various experimental conditions, have revealed the close relationship between these properties and the crystalline structure of the films.

The study of the electrical conduction of these polycrystalline semiconducting thin films can also supply certain data on the film structure. These data can be compared to those obtained by electronographic, X-ray diffraction and electron microscopy methods.

The purpose of this work is to present the results of some investigations on the structural properties of semiconducting polycrystalline CdS and CdSe thin films, corelated to the study of electrical conduction in strong electric fields. The influence of irradiation of the films with electrons accelerated at 3 MeV on the structural as well as electrophysical properties of such films is considered also.

2. Experimental

2.1. *Structural properties.* The study of the structure of CdS and CdSe thin films obtained by thermal evaporation in vacuum was carried out by X-ray diffraction as well as by electron microscopy and electron diffraction. For the electronographic and electron microscopy studies electrons accelerated at 70, 75 and 100 KeV were used.

The use in parallel of the two methods is recommanded since the electronographic methods gives informations only on small sized crystallites (which sometimes represent only a small part of the total sample mass), while the X-ray diffraction method is indicate for the analysis of large sized crystallites.

These studies showed that for substrate temperatures $t_s = (30 - 500)°C$ the thin films present a polycrystalline structure. The degree of crystallinity and the perfection of crystalline structure depend essentially on the substrate temperature. For relatively low substrate temperatures, $t_s=(20-150)$°C, the films are unoriented, with small size crystallites. The degree of orientation with respect to a preferential axis increases with the substrate temperature that can be observed by decreasing the opening angle of the crystallite texture. For $t_s=(180-230)$°C the predominant defects in the crystallites are defects of packing. The most perfect structure was obtained for $t_s \simeq (290-350)$°C. These results are in agreement with those obtained by other authors [1,2]. The crystallite size increases with substrate temperature and film thickness.

---

* National Center of Physics, P.O.BOX 5211, Măgurele, Bucharest.

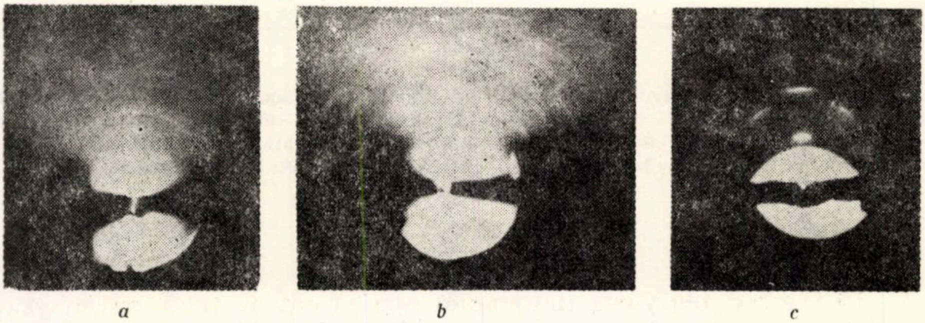

a b c

Fig. 1. The dependence of the phase composition on the substrate temperature for CdS thin films deposited on a glass substrate ($t_{ev}=759$°C)

a) cubic phase ($t_s=180$°C) ; b) phase mixture ($t_s=260$°C) ; c) hexagonal phase ($t_s=340$°C)

The samples of polycrystalline CdS and CdSe thin films obtained in various conditions show two structures : compact hexagonal or cubic with centered sides. The cubic phase generally appears for low substrate temperatures $t_s=(100-200)$°C and have a weakly degree of orientation while the hexagonal phase is prevalent for high temperatures, $t_s>280$°C. For intermediate temperatures, $t_s=(200-250)$°C, the film consists into a mixture of weakly orientated crystallites with cubic and hexagonal structure. Therefore, the phase composition evoluates with the increase of substrate temperature, i.e. the film is improved with crystallites having a hexagonal structure. The most frequently encountered texture for the crystallites of CdS and CdSe samples with a hexagonal structure is [0002] (Fig. 1). For those with a cubic structure the orientation is [111] and rarely [110] and other orientations.

2.2. *Electrical properties.* In strong electric fields the j-E characteristics of polycrystalline semiconducting CdS and CdSe thin films point out a non-ohmic behaviour due to the exponential dependence of the electric current on the applied field [3 – 5]. As a result, the temperature dependence of the electrical conductivity can be obtained either at constant current or a constant field [6,7]. The dependence $\ln \rho = f\left(\frac{1}{T}\right)$ at constant current generally showes a linear increase at high temperatures, followed by a very slow increase in the range of low temperatures [6 – 10].

The dependence of resistivity on temperature is function of the structural properties in term of substrate temperature and deposition rate. In Fig. 2 we present three curves of the temperature dependence of electrical resistivity at constant current for the samples in which the two deposition parameteres mentioned before were different. It can be seen that for substrate temperatures $t_s = (180 - 270)^{\circ}C$ and at deposition rates of $v_d \simeq (5 - 23)$ Å/s these curves are similar.

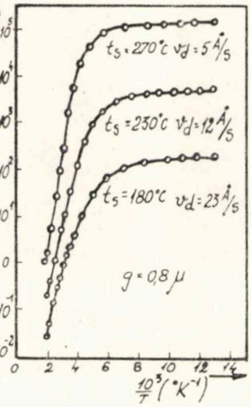


Fig. 2. The temperature dependence of the electrical resistivity for three CdS thin films deposited on the glass substrate

t_s — substrate temperature; v_d — deposition rate; g — film thickness

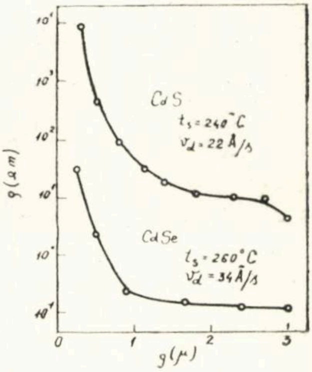


Fig. 3. The dependence of the electrical resistivity on the film thickness

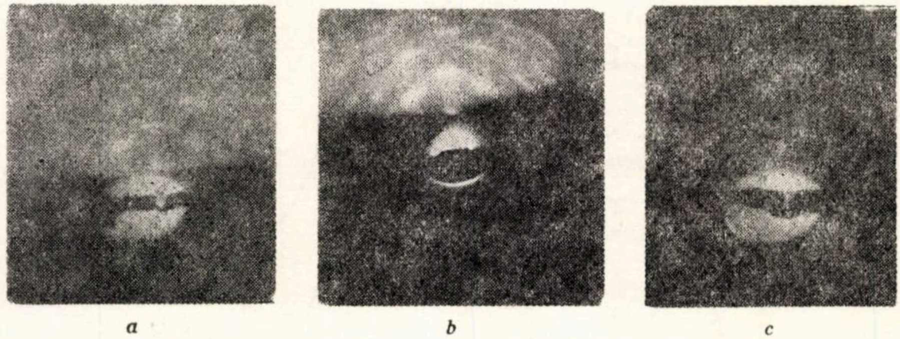
t_s — substrate tdmperature; v_d — deposition rate

The electrical properties also depend on the film thickness. In Fig. 3 we ilustrate the dependence of electric resistivity on the film thickness at room temperature. It can be seen that the electrical resistivity decreases suddenly with the increase of thickness up 0.8 μm after which the decrease is slower.

2.3. *Influence of irradiation.* The irradiation of the films containing poorly oriented crystallites with small doses $(1 \times 10^8 - 5 \times 10^8$ rad) of electrons accelerated at 3MeV leads to the appearance of the amorphous phase, particularly in the superficial layers of the films. For films having mixed phases structure and a higer degree of orientation, irradiation with doses ranging between 5×10^8 and 8×10^9 rad causes a decrease of the number of small sized crystallites with hexagonal structure and the [0002] orientation.

In the films containing only crystallites with hexagonal structure, the irradiation with doses of $(5 \times 10^8 - 5 \times 10^9)$ rad produces a marked improvement of the structure and an increasing of the degree of orientation (Fig. 4, a, b). For doses of $(1 \times 10^{10} - 2x\,10^{10})$ rad a change is observed in the structure characterized by a marked deterioration of the degree of crystallite orientation, the disapperance of the small sized crystallites with hexagonal structure and the appearance of some crystallites with a cubic structure (Fig. 4, c) [11, 12].

In Fig. 5 we plotted two curves representing the dependence of the electrical resistivity of CdS and CdSe thin films on the irradiation dose. These curves are generally characterized by a small minimum followed by a rather marked maximum for irradiation doses of the order of 10^9 rad. A similar behaviour of the electrical resistivity has been observed for irradiated polycrystalline CdS films in [13 – 15].



a b c

Fig. 4. The influence of the irradiation with accelerated electrons (3 MeV) on the structure of CdS thin films deposited on the glass substrates ($t_g = 370°C$)

a) before irradiation; b) after irradiation with doses of ($5 \times 10^8 - 5 \times 10^9$) rad; c) after irradiation with doses of ($1 \times 10^{10} - 2 \times 10^{16}$) rad

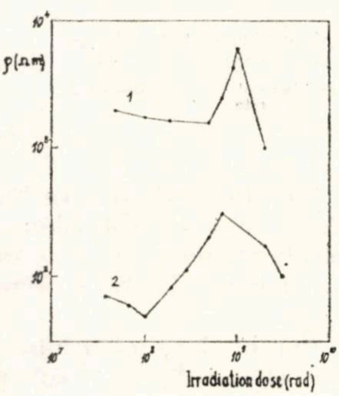


Fig. 5. The dependence of the electrical resistivity of CdS and CdSe thin films on the irradiation dose

1 – CdS ($t_g = 300°C$; $t_{ev} = 760°C$);
2 – CdSe ($t_g = 200°C$; $t_{ev} = 710°C$).

3. Interpretation and discussion

The difference between the electrical resistivities in the three samples (Fig. 2), at a given temperature, is due to the changing of both substrate temperature and deposition rate. Generally, in the considered temperature range, the electrical resistivity increases as the substrate temperature increases. This can be correlated to the fact that the increase of the substrate temperature leads to the increase of the hexagonal crystallites number of the film.

A theoretical model of the exact structure of polycrystalline thin films that could be used for quantitative interpretations is difficult to obtain. Therefore a simplified model of polycrystalline thin film is adapted particularly in order to explain of the electrical properties. This model consists of a system of crystallites and intercrystalline barriers of the same type randomly oriented so that the film could be considered homogenous and isotropic. Considering the predominant role of the intercrystalline barriers on the electrical conductivity [16], one may obtain a non-ohmic current-field dependence [4, 5] and the temperature dependence of the electrical resistivity also [6]. If the electric field is sufficiently strong, the heating effect of the carriers in the crystallites becomes important also [17].

As regards the temperature dependence of the electrical resistivity, it can be explained satisfactory in the whole considered temperature range, if the non-ohmic current-field dependence is considered. [If the ohmic field range is considered [8, 9, 16], it is posible to explain only the linear range of the experimental curves $\ln \rho = f\left(\frac{1}{T}\right)$]. In this case the temperature dependence of the electrical resistivity at constant current can be described by the relation [6]

$$\rho = AT \ln\left(1 + \frac{Be^{\frac{C}{T}}}{T^2}\right) \tag{1}$$

where

$$A = \frac{kN}{qLj}, \quad B = \frac{2\pi^2\hbar^3}{qk^2m^*}j, \quad C = \frac{q\Phi + E_c - F_n}{k} \tag{2}$$

in which q and m* are the charge and effective mass of the electron, respectively, $2\pi\hbar$ and k are Planck's and Boltzmann's constants, respectively, L is the sample length, N is the number of the barriers in series in the current direction, $q\Phi$ is the potential height of the barriers refered to the conduction band edge E_c, F_n is the electron Fermi level, j is the current density and T is the absolute temperature.

Considering A, B and C as parameters that can be determined from the experimental curves $\ln \rho = f\left(\frac{1}{T}\right)$, the relation (1) allows to explain satisfactory the behaviour of the electrical resistivity in the whole considered temperature range. It is possible also to obtain some informations on the microscopic parameters of the polycrystalline film, namely the mean crystallite dimension and the potential height of the barriers. Here we refer only at the mean crystallite dimension which can be determined from

$$\bar{D} = \frac{L}{N} = \frac{k}{Aqj} \tag{3}$$

In Fig. 6 we plotted the dependence of the mean crystallite size on the film thickness, obtained by electronography, X-ray diffraction and from the electrical conduction.

One may observe that in the case of CdS the values of the mean crystallite dimension obtained from X-ray diffraction and electrical conduction measurements are of the same size order. Also that the mean crystallite size increases with the film thickness. Other experimental data that are no given here, have showen that the mean crystallite size increases with the substrate temperature $t_s > 150°C$. This is related among others to the evolution of phase composition, since the number of crystallites with a hexagonal structure increases at the same time as the increase of substrate temperature.

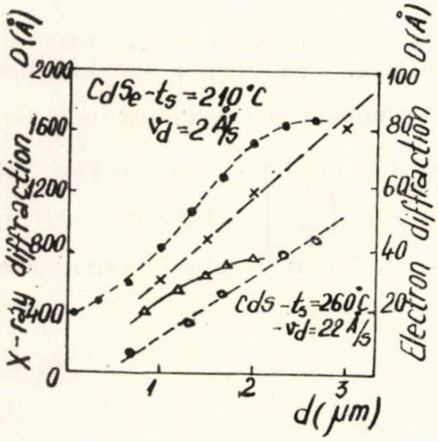


Fig. 6. The dependence of the mean crystallite dimension on the film thickness

○ CdS – X-ray diffraction;
● CdS – electronography;
△ CdS – from electrical properties (in the same scale is an the case of X-ray diffraction);
× CdSe – X-ray diffraction.

A relation giving the dependence of the electrical resistivity on the thickness of polycrystalline film can be obtained in the mentioned model for non-ohmic conduction [7] and it allows to explain the behaviour of the experimental curves from Fig. 3. It can be used also to evaluate the dependence of the mean crystallite dimension on the film thickness, $\overline{D} = f(d)$.

The influence of ionizing radiations on the electrical resistivity of CdS and CdSe semiconducting films depends on the initial structure of the film and on the irradiation dose. The initial decrease of electrical resistivity after irradiation with small doses in the range of $(5 \times 10^7 - 5 \times 10^8)$ rad from Fig. 5 may be ascribed to the removal of oxides and other surface impurities. This improves the diffraction pattern which was indeed observed. The following increase of the curves corresponds to the cleaning of films from non-stoechiometric atoms of Cd and S or Se which are always present in these thin films as well as in crystals [18]. At the same time as the films structure improves the electrical resistivity increases up to a maximum corresponding to a composition closed to that stoechiometric. For high irradiation doses the thin films present a number of defects caused by the displacement of S or Se atoms from the lattice corners into the interstitial [11 – 13]. This fact leads to a quick decrease of the electrical resistivity, associated with a reduction of the clarity of diffraction paterrn. A quantitative discussion of the dependence of the electrical resistivity on the irradiation dose in polycrystalline semiconducting films will be given separately.

The results reported above point out the importance of correlated investigation methods to explain the structural and electrophysical properties of polycrystalline semiconducting thin films.

REFERENCES

[1] K. V. SALIMOVA, A. F. ANDRUŞKO, I. DIMA, Kristallografia *10*, 497 (1965)
[2] K. V. SALIMOVA at all, Kristallografia *17*, 1022 (1972)
[3] B. L. LUTZKI, YU. F. OGRIN, S. P. CHELNIKOV, in *The Problem of Film Electronics*, Moscow, 1966, p. 424 (in Russian)
[4] A. NICOLAU, I. LICEA, I. SECĂREANU, Rev. Roum. Phys. *13*, 471 (1968)
[5] I. LICEA, V. RUXADRA, I. SECĂREANU, Acta Phys. Pol. *A46*, 511 (1974)
[6] I. LICEA, V. RUXANDRA, Analele Univ. Buc., ser. St. naturii, 39 (1976)
[7] I.LICEA, V. RUXANDRA, Acta Phys. Pol. (1977) (to be published)
[8] J. I. B. WILSON, J. WOODS, J. Phys. Chem. Solids *34*, 171 (1973)
[9] N. PAVASKAR, C. MENEZES, Jap. J. Appl. Phys. *9*, 212 (1970)
[10] H. BERGER, G. JANICHE, N. GRACHOVSKAYA, Phys. stat. sol. *33*, 417 (1969)
[11] I. SPÎNULESCU, N. BĂLŢĂŢEANU, Rad. Effects *14*, 257 (1972)
[12] N. BĂLŢĂŢEANU, I. SPÎNULESCU, Rad. Effects *20*, 149 (1973)
[13] N. BĂLŢĂŢEANU, I. SPÎNULESCU, Studii şi cercetări de fizică *26*, 701 (1974)
[14] O. P. NIAZOVA, M. A. KANEV, Fiz. Tverd. Tela *5*, 2731 (1963)
[15] H. R. NIAZOV, *Radiative Physics of Non-metallic Crystals*, Minsk, 1970, p. 181 (in Russian)
[16] R. L. PETRITZ, Phys. Rev. *104*, 1508 (1956)
[17] I. LICEA, V. RUXANDRA, I. SECĂREANU, Acta Phys. Pol. A 45, 481 (1974)
[18] S. V. STARODUBŢEV at all, *Radiative Effects*, Tashkent, 1963 (in Russian)

Primit la redacţie in 20—XI—1976

ANALELE UNIVERSITĂŢII BUCUREŞTI, FIZICĂ, XXVI, 1977, pag. 105—108

COMPUTER CALCULATION OF SPIN HAMILTONIAN PARAMETERS: FINE STRUCTURE

O. G. DULIU
Faculty of Physics, University of Bucharest*

Abstract: A general program to compute the EPR spin hamiltonian parameters (g and fine structure tensor components) of a paramagnetic ion with $S \leqslant 7/2$ in a rhombic enviroment is presented. The program was checked by calculating the spin hamiltonian parameters of Fe^{3+}ion in $ZnWO_4$. The parameters thus determined describe the experimental data very well.

The best method for the interpretation of the Electron Paramagnetic Resonance (EPR) spectra of the Paramagnetic Ions (PI) in different substances is the Spin Hamiltonian (SH) method [1, 2]. The most general expression of SH for a PI with $S > 1/2$, neglecting the hyperfine structure and assuming that the gyromagnetic and fine structure tensors have the same principal axis, in the case of a rhombic local symmetry, is [1]:

$$\mathbf{H} = \beta(H_x g_x \hat{S}_x + H_y g_y \hat{S}_y + H_z g_z \hat{S}_z) + \sum_{\substack{i \leqslant 2S \\ j < i}} B_i^j \cdot \hat{O}_i^j \qquad (1)$$

β — Bohr's magneton

g_x, g_y, g_z — gyromagnetic tensor components

H_x, H_y, H_z — steady magnetic field components

$\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z$ — spin operators

B_i^j — fine structure parameters

$\hat{O}_i^j$ — spin equivalent operators 1

i, j — even

The SH (1) contains $N = \frac{(2S+1)(2S+3)}{8} + 2$ independent parameters (g_x, g_y, g_z and B_i^j) which have to be determined from the experimental data. These data: resonance magnetic field H_r, polar angles ϑ and φ between the principal axis of g-tensor and magnetic field, resonance frequency ν_r and its experimental error $\delta\nu_r$ determine a set of P experimental points. For each of these points a secular equation of SH(1) can be writen. We can determine the SH, parameters by finding the N values of them which when are introduced in P corresponding secular equations, lead, after diagonalization at differences between two chosen eigenvalues, diferences equal to experimental resonance frequencies ν_r^{exp}. When $S \geqslant 3/2$ the corresponding secular equations cannot be analiticaly diagonalized. For their diagonalization an aproximate calculus using the perturbation theory or a computer programmed itterative method can be used. Diferent numerical methods for SH parameter determination using a computer are presented in [3 – 8].

---

* National Center of Physics, P.O. BOX 5211, Măgurele, Bucharest.

Using the program presented in this paper, is possible to determine the SH parameters for a PI having $S \leqslant 7/2$ for either rhombic or higher local symmetry. The program can be used for both cases, when zero field splitting is greater or smaller then the Zeeman splitting.

Knowing the energy levels of PI between which the EPR transitions occur, for each of P experimental points and N values of SH parameters, on can calculate theoretical values of the resonance frequencies (ν_r^{cal}). To compute ν_r^{cal} values, a subprogram, called FUNCT, is used. This subprogram contains analitical expressions of each term of secular equation corresponding to SH (1) as well as the energy levels between which the experimental transitions appear. Using this subprogram on can diagonalize the P corresponding secular equations for different values of SH parameters and thus calculate ν_r^{cal} as the difference between two chosen eigenvalues. The diagonalization is performed by using the suboroutine EIGEN from the computer library.

The initial data consist in a set of P experimental points as defined earlier, starting values of SH parameters, denoted by A_j^0 as well as their steps of variations denoted by PL_j where $j = 1, N$. Initial values of the most important parameters B_2^0 and B_2^2 can be previously obtained by a perturbation calculus restricted to the first order. The fine structure parameters corresponding to equivalent operators which contain the 4 – the and the 6 – th power of spin operator S are two orders of magnitude smaller then the previous term. For this reason on can chose as initial values just their order of magnitude. For the g – tensor components on can approximate $g_x = g_y = g_z = 2$.

Starting with this values, by the means of a subroutine (FUMILI [9]) which minimalize the mean square diference between experimental and computed resonance frequencies, those values of SH parameters for which the $\varkappa^2$, defined by equation (2), reach the minimum are determined.

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{P} \left(\frac{\nu_{ri}^{cal} - \nu_{ri}^{exp}}{\delta \nu_{ri}} \right)^2 \tag{2}$$

In eq. (2) ν_{ri}^{cal} stand for the computed value of resonance frequency corresponding to the i experimental point, ν_{ri}^{exp} – experimental value of resonance frequency and $\delta \nu_{ri}$ – its experimental error.

When the fitting process ends (the number of itterations can be preselected) the computed values of SH parameters and the χ^2 value are printed. After the call of FUMILI an optional subroutine ERRORF may be called to. This subroutine prints for the each of the P points the fitted value of ν_{ri}^{cal} together with its standard deviation and contribution to χ^2. The schematic diagram of this program is presented in fig. 1.

This program was cheked by calculating the SH parameters of Fe^{3+} ions ($S = 5/2$) in $ZnWO_4$ assuming a rhombic symmetry for the crystal field. The transition which occurs within the Kramers dublet $\pm 3/2$ was investigated at the room temperature and using a X – band spectrometer. The crystal was rotated in the xz plane with respect of g – tensor principal axis. The program was wroten in FORTRAN IV language and ruled on an IBM 360 computer.

The values of SH parameters thus calculated (tab. 1) describe the experimental data very well (tab. 2) and are in good agrement with those reported by others authors [9].

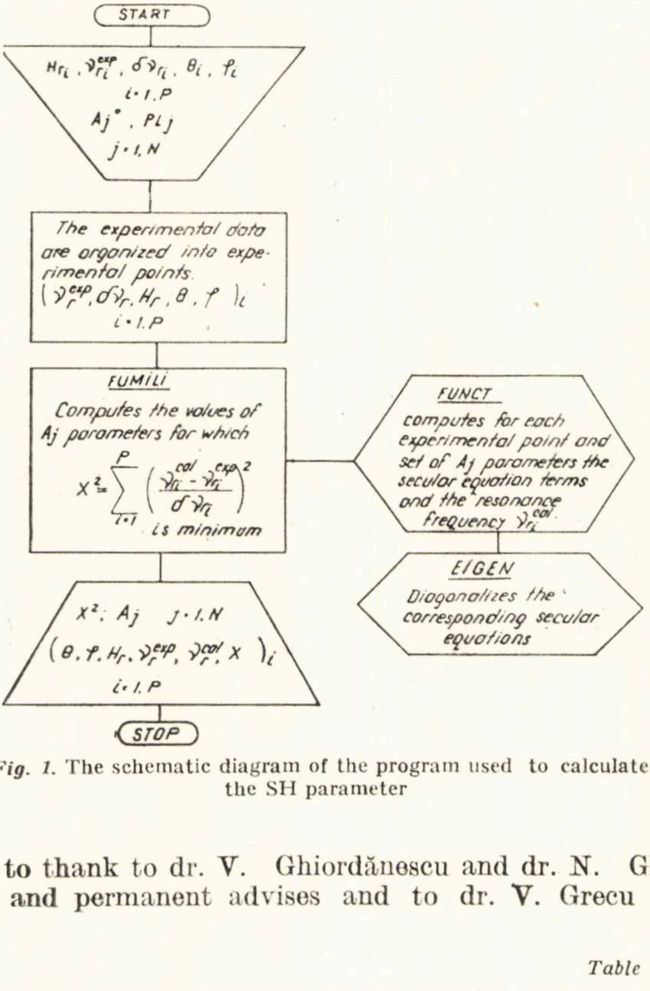

START
$H_{r_i}, \nu_{r_i}^{exp}, \delta\nu_{r_i}, \theta_i, \varphi_i$
$i = 1, P$
A_j°, PL_j
$j = 1, N$
The experimental data are organized into experimental points.
$(\nu_r^{exp}, \delta\nu_r, H_r, \theta, \varphi)_i$
$i = 1, P$
FUMILI
Computes the values of A_j parameters for which
$\chi^2 = \sum_{i=1}^{P} \left(\frac{\nu_{r_i}^{cal} - \nu_{r_i}^{exp}}{\delta\nu_{r_i}} \right)^2$ is minimum
FUNCT
computes for each experimental point and set of A_j parameters the secular equation terms and the resonance frequency $\nu_{r_i}^{cal}$.
EIGEN
Diagonalizes the corresponding secular equations
$\chi^2; A_j \quad j = 1, N$
$(\theta, \varphi, H_r, \nu_r^{exp}, \nu_r^{cal}, \chi)_i$
$i = 1, P$
STOP

Fig. 1. The schematic diagram of the program used to calculate the SH parameter

We wish to thank to dr. V. Ghiordănescu and dr. N. Ghiordănescu for precious and permanent advises and to dr. V. Grecu for helpful disscusions.

Table 1

The values of SH parameters of Fe^{3+} ion inZnWO calculated in the approximation of rhombic crystal field.

Paraeter	Value	
B_2^0	− 6.9928	GHz
B_2^2	4.9947	”
B_4^0	0.004996	”
B_4^2	0.004472	”
B_4^4	− 0.01722	”
g	2.0019	”

Table 2

The experimental and computed values of resonance frequency for the ± 3/2 transition of Fe^{3+} ion in $ZnWO_4$. The a steady magnetic field was rotated in xz plane

θ	H_r(kGs)	ν_r^{exp} (GHz)	ν_r^{cal} (GHz)	$\nu_r^{exp} - \nu_r^{cal}$ (GHz)
0°	1.357	9.2535	9.2538	− 0.0003
10°	1.366	9.2536	9.2518	0.0018
20°	1.392	9.2535	9.2549	− 0.0013
30°	1.434	9.2535	9.2536	− 0,0001
40°	1.493	9.2536	9.2533	0.0003
50°	1.567	9.2538	9.2519	0.0018
60°	1.651	9.2538	9.2546	− 0.0008
70°	1.734	9.2538	9.2544	− 0.0006
80°	1.798	9.2536	9.2534	0.0012
90°	1.823	9.2536	9.2533	0.0003

REFERENCES

1. S. A. AL'TSCHULER, B. M. KOZIREV, *Electronii Paramagnitnii Rezonans*, ed. Nauka, Moscova 1972
2. I. URSU, *La Resonance Paramagnetique Electronique*, ed. Dunod, Paris 1964
3. J. D. SWALEN, H. M. GLADNEY, IBM J. Res. Dev. 8, 515 (1964)
4. H. A. BUCKMASTER, R. CHATTERJE, J. C. DERING, D. J. FRY, Y. H. SHING, J. D. SKIROV, B. VENKATESAN, J. Mag. Res. 4, 113 (1971)
5. W. G. WALLER, MAX T. ROGERS, J. Mag. Res. 9, 92 (1973)
6. I. UHRIN, Czek. J. Phys. B23, 551 (1973)
7. A. SABBA STEFĂNESCU, IFA Rep. SR 11–1974
8. W. G. NILSEN, S. Z. KURTZ, Phys. Rev. 136, A262 (1964)
9. S. N. SOKOLOV, I. N. SILIN, CERN Rep. No. P810

Primit la redacție în 23.IV.1976

ANALELE UNIVERSITĂȚII BUCUREȘTI, FIZICĂ, XXVI, 1977, pag. 109—114

CALCUL PRELIMINAR AL EFECTULUI SARCINII SPATIALE ASUPRA AMPLITUDINII IMPULSURILOR PENTRU CONTORI PROPORȚIONALI

T. APA
Centrul de Calcul al M.A.C.F.

MARIANA GAVRILAȘ
Facultatea de Fizică, Universitatea din București*

Abstract: Shifts in the energy spectra measured with proportional counters were observed at different counting rates. They perturbe the quality of the energy calibration and of the quantitative measurements in the x-ray spectrometry. This work presents a preliminary calculation of the spațial charge effect on the pulse amplitude.

Introducere

Deplasări ale picurilor în spectrele energetice dependente de viteza de numărare au fost observate la analizele prin fluorescență de radiații X (FRX) cu contor proporțional, arătîndu-se că ele perturbă măsurătorile la concentrații mici [1] și calitatea etalonărilor energetice. Problema se pune în special în legătură cu măsurătorile industriale unde se folosesc viteze de numărare mari pentru micșorarea timpilor de analiză. În urma unor studii experimentale ([1]÷[5]) efectul a fost parțial eliminat prin design-ul contorului. Corecții suplimentare se pot obține în urma studiului cantitativ al efectului, studiu care are ca punct de plecare prezenta lucare.

Ipoteze și aproximații

1. Contorul este considerat cilindric (de rază r_2), suficient de lung pentru ca efectele de margine să fie neglijabile.

2. Sarcina spațială este cilindrică, coaxială cu contorul și avînd aceeași lungime l cu acesta. Densitatea de sarcină depinde numai de distanța r față de axul contorului (aproximație bună pentru contorii cu incidență axială, nu și pentru cei cu incidență laterală).

3. Efectul este datorat scăderii factorului de multiplicare din cauza ecranării produse de sarcina spațială [5]. Se neglijează efectul fotoelectric, efectul de suprapunere a impulsurilor (pile-up) și recombinarea (aceasta din urmă poate fi totuși importantă [2]).

4. Factorul de multiplicare depinde de regimul de lucru al contorului, existînd mai multe tipuri de dependență de tensiunea anodică [6].

5. Grosimea sarcinii spațiale $\Delta r'$ este de ordinul de mărime al razei zonei de multiplicare. Dacă viteza de numărare nu este prea mare un foton incident găsește sarcina spațială la o distanță r' față de anod suficient de mare astfel încît $\Delta r' \ll r'$.

---

* Centrul Național de Fizică, C.P. 5211, Măgurele, București

6. Variaţia cîmpului datorită sarcinii spaţiale este mult mai mică decît mărimea cîmpului (aproximaţia va fi discutată mai departe).

7. Se fae abstracţie de statistica impulsurilor, considerîndu-se că nu există fluctuaţii ale sarcinii colectate şi că fotonii sosesc la contor la intervale egale de timp.

8. Raza sarcinii spaţiale e mult mai mare decît raza r_1 a anodului (ca şi în cazul ipotezei 5, estimări ale acestor mărimi se găsesc în [8]).

Consideraţii teoretice

Conform ipotezei 2, forma desităţii de sarcină este

$$\begin{cases} \rho(r) = O \text{ pentru } r' < r < r' + \Delta r \\ \rho(r) = O \text{ în rest} \end{cases} \tag{1}$$

cu condiţia :

$$\int_{r_1}^{r_2} \rho(r)dr = Q' \tag{2}$$

unde Q' este sarcina spaţială. Dacă se notează cu Q_0 sarcina anodului se poate scrie conform teoremei Gauss :

$$2\pi r l E = \frac{Q_0}{\varepsilon_0} + \frac{1}{\varepsilon_0}\int_{r_1}^{r} \rho \, dr \tag{3}$$

Pentru zona de multiplicare (r < r') se obţine :

$$E = \frac{Q_0}{2\pi\varepsilon_0 l} \cdot \frac{1}{r} \tag{4}$$

Q_0 se determină din continuitatea potenţialului

$$V(r_2) = 0 \tag{5}$$

unde

$$V(r) = V_A - \int_{r_1}^{r} E dr \text{ } (V_A - \text{tensiunea anodică}) \tag{6}$$

cu E dat de relaţia (3). Se ţine cont de (2). Rezultă :

$$V_A - \frac{1}{2\pi\varepsilon_0 l}\left[Q_0 \ln\frac{r_2}{r_1} + Q' \ln\frac{r_2}{r_1} - \int_{r'}^{r'+\Delta r'} \left(\ln\frac{r}{r_1}\right) \rho \, dr \right] = 0 \tag{7}$$

Deoaece logaritmul se poate aproxima printr-o constantă într-un interval spațial mic situat departe de origine (ipotezele 5 și 8), el poate fi scos de sub integrală. Exprimînd pe Q_0 din (7) și înlocuind în (4) se obține :

$$E(r) = \frac{V_A - \frac{Q'}{2\pi \varepsilon_0 l} \ln \frac{r_2}{r'}}{\ln \frac{r_2}{r_1}} \cdot \frac{1}{r} \tag{8}$$

Se observă că datorită sarcinii spațiale cîmpul variază cu

$$\Delta E = \frac{\frac{Q'}{2\pi\varepsilon_0 l} \ln \frac{r_2}{r'}}{r \ln \frac{r_2}{r_1}} \tag{9}$$

Se face notația $S = \frac{E}{p}$ unde p este presiunea gazului. Variația mărimii S în dreptul anodului va fi : (10)

$$\Delta\, Sa = \frac{\frac{Q'}{2\pi\varepsilon_0 l} \ln \frac{r_2}{r'}}{p r_1 \ln \frac{r_2}{r_1}} \tag{11}$$

Sarcina Q' produce un impuls de tensiune $U' = \frac{Q'}{C}$ unde $C = \frac{2\pi\varepsilon_0 l}{\ln \frac{r_2}{r_1}}$ este capacitatea contorului. Deci :

$$\Delta Sa = \frac{U' \ln \frac{r_2}{r'}}{p r_1 \ln^2 \frac{r_2}{r_1}} \tag{12}$$

Se poate face următoarea observație : ipoteza 6 se poate scrie $\Delta Sa \ll Sa$. Înlocuind se obține

$$U' \ln \frac{r_2}{r_1} \ll V_A \ln \frac{r_2}{r_1} \tag{13}$$

relație valabilă întotdeauna căci $U' < 100\,\mathrm{mV}$ iar $V_A > 1000$ V. Conform ipotezei 6 factorul de multiplicare poate fi dezvoltat în serie :

$$M(Sa - \Delta Sa) = M\,(Sa) - \frac{\partial M}{\partial Sa} \Delta Sa \tag{14}$$

Dacă se notează cu U impulsul de tensiune în absenţa sarcinii spaţiale avem :

$$U' \sim M' \text{ şi } U \sim M, \text{ deci} : \frac{\Delta M}{M} = \frac{\Delta U}{U} \tag{15}$$

Înlocuind (15) şi (12) în (14) se obţine :

$$\frac{\Delta U}{UU'} = A \ln \left(\frac{r_2}{r'} \right)^2$$

$$\text{unde } A = \frac{1}{2\, p r_1 \ln^2 \frac{r_2}{r_1}} \cdot \frac{\partial (\ln M)}{\partial\, Sa} \tag{16}$$

Conform ipotezei 4 forma factorului de multiplicare depinde de regimul de lucru al contorului, în funcţie de S. În tabelul de mai jos au fost trecute relaţiile publicate pentru diferite regimuri.

regimuri de lucru	1	2	3	4
$\frac{\ln M}{p r_1 Sa}$	$K + B\left(\ln \frac{Sa}{So} + \frac{So}{Sa} - 1\right)$	$b \ln \frac{Sa}{So}$	$H\left(S_o^{\frac{-1}{2}} - Sa^{\frac{-1}{2}}\right)$	$K(S^{-1} - Sa_a^{-1})$
$Ax\, 2 \ln \frac{r_2}{r_1}$	$K + B \ln \frac{Sa}{So}$	$b\left(1 + \ln \frac{Sa}{So}\right)$	$HS_o^{-\frac{1}{2}}\left(1 - \frac{1}{2}\left(\frac{So}{Sa}\right)^{\frac{1}{2}}\right)$	KS_o^{-1}
Bibliografie	[6], [8], [11]	[6] [11]	[9] , [6]	[10], [6]

S_0 corespunde începerii multiplicării, K, B, H, b sînt constante iar numerotarea se face în ordinea creşterii lui S.

Distanţa la care ajunge sarcina spaţială pornind de la anod după un timp t este dată de relaţia [8] :

$$r'^2 = r_1^2 + 2\mu_i kt \tag{17}$$

unde — μ_i — mobilitatea ionilor

k — constanta cîmpului

Conform aproximaţiei 7 $t = \frac{1}{R}$, unde R este viteza de numărare. Ipoteza 8 permite neglijarea lui r_1^2. Rezultă : $r'^2 = \frac{2\mu i k}{R}$. Dacă $r = r_2$ viteza de numărare atinge o valoare de prag (R_p) astfel încît pentru

$R < R_p$ sarcina spațială este captată înainte ca un nou foton să intre în contor. Deci $r_2^2 = \frac{2\mu ik}{R}$ și relația (9) devine :

$$\frac{1}{U'} = \frac{1}{U} + A\ln\frac{R}{R_p} \tag{18}$$

În realitate R_p nu are o semnificație precisă deoarece ipoteza 7 nu este adevărată.

Acest lucru nu afectează însă relația (18) căci A nu se schimbă dacă se modifică R_p. Cu o schimbare de notație avem :

$$\frac{1}{U'} = \frac{1}{U} + A\ln\frac{R'}{R} \tag{19}$$

unde U amplitudinea pulsului corespunzătoare vitezei de numărare R
U' amplitudinea pulsului corespunzătoare vitezei de numărare R'

Rezultatele experimentale și concluzii

S-a utilizat capul de analiză cu două canale („double channel head") al spectrometrului FRX de tip industrial LAB — X—350 cu sursă de 147 ^{147}Pm/Al și contori proporționali cu xenon. Dependența logaritmică de viteza de numărare, semnalată de literatură ([1] ÷ [4]) se regăsește (fig. 1 și 3).

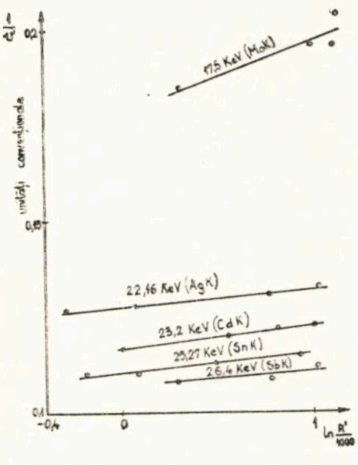


Fig. 1. Dependența mărimii 1/U' de viteza de numărare la energii diferite și $V_A = 1775$ V

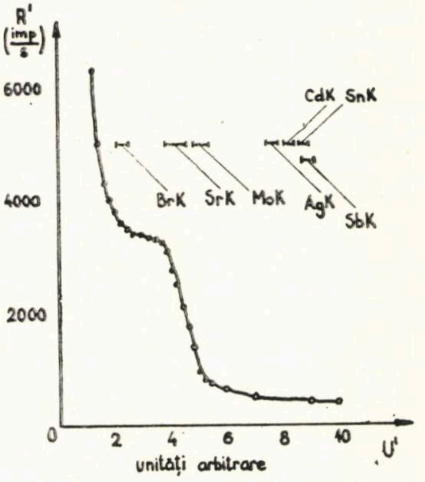


Fig. 2. Fondul spectrometrului Telsec LAB-X-350 la $V_A = 1775$ V

S-a verificat indenpendența de energie a constantei A, schimbînd substanța care emite linia de fluorescență (fig. 1). Se constată că pe un domeniu restrîns (22 ÷ 26 keV) A este aproximativ constant ($0{,}0532 < A < 0{,}0585$). La o energie mai mică (17 keV — MoK) se obține o valoare diferită (0,158) iar la energii și mai mici deplasările devin neregulate.

Se consideră că acest lucru se datorează unui fond intens și variabil (fig. 2) datorat geometriei de detecție și de aceea nu pot fi formulate concluzii clare pentru această zonă.

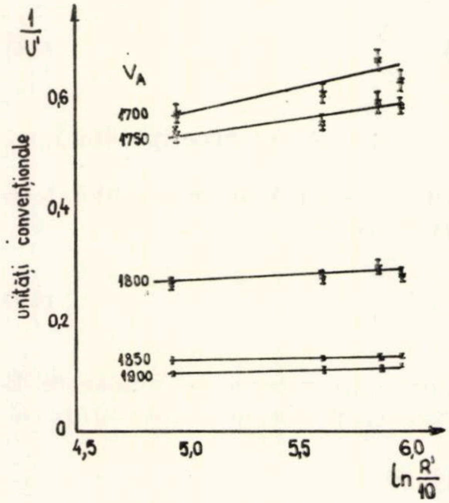


Fig. 3. Dependența mărimii $\frac{1}{U'}$ de viteza de numărare la tensiuni anodice diferite și energii de 25 leV — SnK

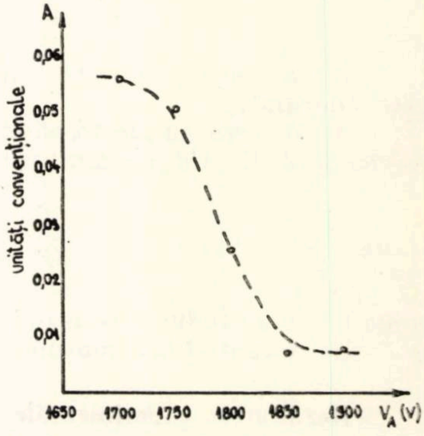


Fig. 4. Dependența de tensiune a mărimii A din relația (19)

Dependența de tensiune anodică a constantei A se verifică reprezentîndu-se grafic pantele dreptelor din fig. 3. Se constată o scădere a pantei cu tensiunea anodică (fig. 4), în timp ce relațiile din tabel care definesc valorile lui A sînt funcții crescătoare sau cel mult constante (regimul 4).

Acest lucru impune o tratare mai atentă a ipotezelor 2., 3., 5. și 7.

Considerăm că în cazul folosirii contorilor proporționali pentru detecție în spectrometrele FRX, utilizînd relația (19) se poate efectua o corectare a calibrării energetice.

BIBLIOGRAFIE

[1] * * * *Radioisotope l-Ray Fluorescence Spectrometry. Raport of a panel held in Vienna 13 — — 17 May 1968.* Vienna IAEA 1970 Technical Reports Series nr. 115

[2] L. FERGUSON— Rev. Sci. Instr. 37 nr. 7, 1966 (964)

[3] P. G. BURKHALTER, J. D. BROWN, R. L. MYKLEHURST — Rev. Sci. Instr. 37 nr. 9, 1966 (1267)

[4] N. SPIELBERG — Rev. Sci. Instr. 37 nr. 9, 1966 (1268)

[5] CULHANE — J. Sci. Instr. 43, 1966 (908)

[6] A. ZASTAWNY J. Sci. Instr. 43, 1966 (179)

[7] — A ZASTAWNY J. Sci. Instr. 44, 1967 (395)

[8] AL. BERINDE și colab. — *Probleme rezolvate de tehnică nucleară* Ed. Tehnică București, 1975

[9] ROSE KORFF — Phys. Rev. 59, 1941 (850)

[10] KHRISTOV — Dol. Bulg. Akad. Nauk. 10, 1947 (453)

[11] HENDRICKS Nucl. Instr. Methods 102, 1972 (309)

Primit la redacție in 10—XII—1976

ANALELE UNIVERSITĂȚII BUCUREȘTI, FIZICĂ, XXVI, 1977, pag. 115—119

FORMAREA ȘI UTILIZAREA FIȘIERELOR DE DATE ÎN FIZICA PARTICULELOR ELEMENTARE. PROGRAMELE MSICE ȘI MSUMX

MARIANA GAVRILAȘ
Facultatea de Fizică, Universitatea din București

Abstract: The necesity of manipulation of an enormous volum of information about the parameters of the elementary particle kinematics involved in an interaction lead to the practics of the utilisation of the DST — magnetic data summary tapes. This work presents two computer programs, MSLICE and MSUMX, for the DST forming and use.

Introducere

Folosirea fișierelor de date este tot mai mult cerută în fizică, ca mijloc eficace de stocare a informației, de sistematizare a acesteia și de automatizare a prelucrării unor date. Metoda se impune la depozitarea datelor nucleare, la prelucrarea spectrelor complexe de radiații γ prin analiză de stripping, în analiza structurală prin difracție de raze X, mai ales la structui cu simetrii joase (ASTM), în alcătuirea compilațiilor de orice fel, în alcătuirea sistemelor informaționale de orice tip, etc.

Studiul interacțiilor particulelor elementare presupune manipularea informației fizice asupra parametrilor cinematici ai particulelor implicate în proces. Această informație, imensă ca volum, crescînd în complexitate în funcție de numărul particulelor generate, devine cu atît mai dificil de mînuit, cu cît numărul de interacții studiate se acumulează, ceea ce este obligatoriu pentru efectuarea unor studii care vizează detalii tot mai complexe ale mecanismelor de reacție. În plus, nevoia schimbului de informații între diferitele laboratoare ale lumii, numeroasele colaborări internaționale, cer depozitarea economică și manipularea eficace a acestor date. Este deci normală practica folosirii benzilor magnetice de date — DST (data summary tape) cu o structură standard a depunerii informației.

Necesitatea alinierii laboratoarelor noastre la această practică a generat prezenta lucrare. Programele alcătuite sînt o versiune simplificată a pogramelor SLICE și SUMX [1] scrise la Centrul European de Cercetări Nucleare — Geneva, permițînd construirea și utilizarea DST-urilor. Ele au fost scrise în limbaj FORTRAN și au fost rulate pe calculatoarele IBM 360/30 al Centrului de Calcul al Universității și IBM 370/135 al Centrului de Calcul al C.N.F.

Sursa de informație o constituie datele experimentale sau datele obținute teoretic prin generarea întîmplătoare a interacțiilor conform spațiului fazic cu programul FØWL [2]. Vom analiza pe rînd cele trei posibilități de generare a fișierului cu ajutorul programului MSLICE corespunzătoare diferitelor surse primare de informație :

a) Datele experimentale se află depoziteate pe cartele (fig. 1 a)

b) Datele experimentale primare se află grupate pe benzi magnetice MDST (mini-DST) sau WDST (World DST) (fig. 1 b.)

Centrul Național de Fizică, C.P. 5211, București, Măgurele

c) Datele sînt furnizate teoretic prin simularea Monte-Carlo (fig. 1 c.). precum și modul în care se folosesc aceste DST-uri în cadrul programului MSUMX (fig. 1.d). În continuare se arată modul de asamblare a programelor care sînt catalogate în biblioteca relocatabilă a calculatorului IBM 370/135 al centrului de calcul al IFA.

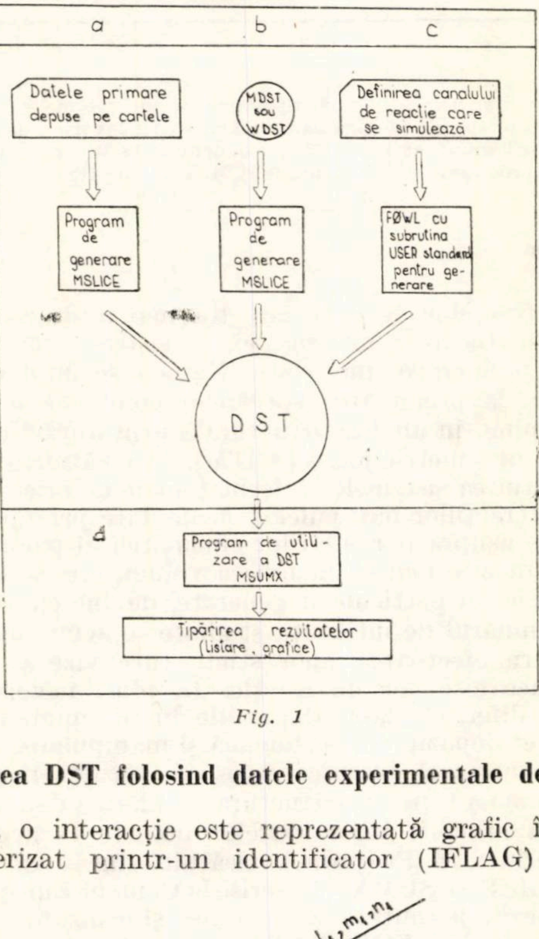

a
b
c
Datele primare depuse pe cartele
MDST sau WDST
Definirea canalului de reacție care se simulează
Program de generare MSLICE
Program de generare MSLICE
FØWL cu subrutina USER standard pentru generare
DST
d
Program de utilizare a DST MSUMX
Tipărirea rezultatelor (listare, grafice)

Fig. 1

2. Generarea DST folosind datele experimentale depuse pe cartele

Schematic, o interacție este reprezentată grafic în figura 2. Un depozit, caracterizat printr-un identificator (IFLAG) cuprinde date

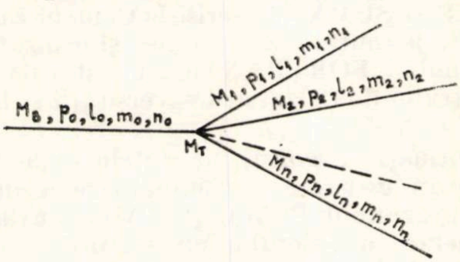

M_B, P_0, l_0, m_0, n_0
M_T
M_1, P_1, l_1, m_1, n_1
M_2, P_2, l_2, m_2, n_2
M_n, P_n, l_n, m_n, n_n

Fig. 2

referitoare la toate interacțiile (evenimentele, NEV) de care dispunem, care reprezintă o aceeași configurație (în majoritatea cazurilor, același canal de reacție) la aceeași energie a particulei incidente. Datele inițiale sînt : natura particulelor incidente şi emergente (masa lor, M), semnul sarcinilor, impulsul p şi direcţia de mişcare (l, m, n) a acestora în sistemul laboratorului. Modul de existenţă a informaţiei primare pe cartele este specificat in indicele NEXP. Fiecare eveniment este de asemenea caracterizat printr-un cod şi o serie de ponderi legate de eficacitatea de înregistrare a evenimentului în detectorul folosit.

Cu aceste date, programul MSLICE calculează, în s.c.m., mărimile cinematice derivate referitoare la fiecare particulă participantă la proces precum şi pentru toate subsistemele de către 2 particule formate. Ele verifică pentru fiecare traiectorie realizarea condiţiei ca $s_i = l_i^2 + m_i^2 + n_i^2$ să fie, în limita erorilor, egală cu 1 şi ca toate mărimile care intervin în calcule sub radical să fie pozitive. Evenimentele care nu satisfac acestor condiţii nu vor fi depuse pe bandă. MSLICE depune pe banda magnetică întreaga informaţie legată de un eveniment, ca componente ale vectorului BOUT (NBDIM).

În structura acestui vector se disting trei domenii : I. locaţiile 1 — 20 sînt rezervate informaţiei cu caracter general despre eveniment, II. locaţiile 21 — (NP+2) 20 sînt rezervate informaţiei despre fascicolul incident (BEAM) şi despre fiecare particulă emergentă, acestea din urmă fiind aşezate în fişier în ordinea descrescătoare a maselor, şi pentru mase egale în ordinea +, 0, —, a sarcinii electrice. III. Ultimele locaţii sînt rezervate informaţiei despre combinaţiile ij de cîte două particule. Dimensiunea NBDIM a vectorului BOUT este : $\mathrm{NBDIM} = (\mathrm{NP}+2)\times 20 + \mathrm{NP}\times(\mathrm{NP}-1)\times 5$.

Paralel cu depunerea informaţiei prelucrate pe bandă magnetică, programul MSLICE tipăreşte o parte din parametrii calculaţi pentru fiecare eveniment. La sfîrşitul rulării este tipărit numărul de evenimente care au fost scrise pe banda magnetică.

3. Generarea DST folosind date experimentale depuse pe benzi magnetice.

Practic, această situaţie corespunde celei menţionată la punctul a, deosebindu-se de aceasta doar prin suportul fizic al informaţiei primare. Situaţia este specifică schimbului de informaţii între laboratoare, circulaţia aşa numitelor World DST. În acest caz, cînd statistica acumulată este mare (de ordinul a cîtorva zeci de mii de evenimente), acestea sînt depuse pe bandă WDST compact. Programul prezentat în această lucrare permite folosirea informaţiei primare de pe banda magnetică. Aceasta presupune existenţa a cel puţin două uinităţi de bandă magnetică la dispoziţia beneficiarului.

4. Generarea DST folosind date calculate teoretic.

În cazul folosirii ca sursă a datelor calculate teoretic, subrutina standard USER scrisă de noi şi adăugată programului general FØWL (3) de calcul Monte-Carlo al integralelor de spaţiu fazic, depozitează informaţia

BUDAPESTI MŰSZAKI EGYETEM KÖZPONTI KÖNYVTÁRA 1848

pe bandă magnetică. Particulele sînt depuse în ordinea cerută pe cartele de date la generare. Lungimea vectorului BOUT este de această dată :

$$NBDIM = (NP+1) \times 10 + NP \times (NP-1) \times 5/2.$$

Economia de informație depusă se datorește aici cerinței de a dispune de o statistică mult mai bogată față de cea experimentală și simultan, de a avea timp de citire a benzilor magnetice, compatibili. De altfel datele corespunzătoare fascicolului incident, existente în cazul fișierelor experimentale nu se mai justifică aici deoarece, din același motiv de economie de timp de calcul, de cele mai multe ori, teoretic se generează evenimente cu dispersia impulsului fasciculului nulă.

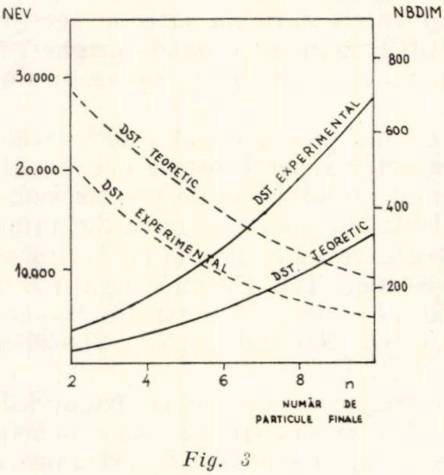


Fig. 3

În ambele cazuri, anterior expuse ne-am limitat la scrierea în fișier a informației cel mai des folosită și la numărul de particule finale pentru care practic avem date. Extinderea la cazuri mai complexe se face imediat. Locațiile libere pot fi considerate ca locații de lucru sau, după caz, pot fi folosite pentru mărimi noi. Structura vectorului BOUT dată în această formă corespunde standardelor CERN. Ea urmează să fie adaptată fiecărui gen de experiență, urmînd ca harta corespunzătoare să fie păstrată în biblioteca beneficiarului. Variația dimensiunilor NBDIM ale vectorului BOUT cu numărul de particule emergente este arătată în figura 3 în care este redată și variația numărului de evenimente care pot fi depuse pe o bandă de 2400 feet în funcția de numărul de particule în stare finală.

5. Utilizarea DST.

Utilizarea fișierelor astfel alcătuite presupune următoarele posibilități :

— listarea totală sau selectivă a informațiilor depuse pe DST.

— calculul unor mărimi noi

— aplicarea unor criterii de selecție

— reprezentara grafică a informației

Aceste posibilități se realizează de către programul MSUMX. Acesta folosește ca date de intrare identificatorul fișierului (IFLAG) și identificatorul genului de fișier (IFLAG1=1 pentru fișierul de date experimentale și IFLAG1=2 pentru fișierul general pin FØWL). Se indică de asemenea numărul de evenimente care se cer listate, numărul de evenimente care trebuiesc reprezentate grafic, numărul de distribuții bidimensionale și tridimensionale solicitate.

Programul principal cheamă, opţional, subrutina WORK pentru calcule suplimentare ale unor noi mărimi cinematice sau ponderi dependente de mărimile aflate pe DST sau pentru aplicarea unor selecţii. Această subrutină va fi scrisă de beneficiar în limbaj FORTRAN şi va fi adăugată programului sursă. Programul principal cheamă deasemenea subrutinele HISTl şi HIST2 [3] pentru realizarea distribuţiilor bidimensionale şi tridimensionale. Se poate reprezenta astfel grafic oricare din mărimile fizice existente pe DST sau calculate ulterior, avînd ca pondere oricare valoare aflată într-una din locaţii.

Accesul secvenţial la banda magnetică constituie desigur, un impediment în depozitarea pe aceeaşi bandă a mai multor fişiere. Este indicată în acest caz depozitarea datelor pe disc magnetic, metodă pe care o recomandăm mai des în cazurile în care este necesară formarea multor fişiere cu statistică redusă fiecare.

BIBLIOGRAFIE

[1] CERN/TC Program Library

[2] CERN Program Library. Programul EΦWL care funcţionează în prezent la CERN este adaptat pe calculatorul IBM 370/135 de către T. BEŞLIU şi M. GAVRILAŞ şi se află catalogat în RLB.

[3] Subrutinele HISTI şi HIST2, într-o formă foarte apropiată de cea inclusă în acest program, au fost scrise de F. COTOROBAI

Primit la redacţie în 11—XII—1976

ANALELE UNIVERSITĂȚII BUCUREȘTI, FIZICĂ, XXVI, 1977, pag. 121—124

ON THE TEMPERATURE OF THE AIR RECORDED AT THE METEO STATIONS IN BUCHAREST.

ST. LASCU
Faculty of Physics, University of Bucharest*

VALERIA HORHOIANU
Institute of Meteorology and Hydrology, Bucharest

Abstract: In this work, we analysed the temperature, conduct, that was recorded at the meteorological stations of Bucharest, covening a period of ten years. We calculated the statistical data given in table 1, and presented the graphs of the absolute frequency and of the cumulated absolute frequency as a funcțion of the class temperature.

We came to conclusion that the urban agglomeration had to an increase of temperature

1. Introduction

The particularities of meteorological measurements, are, to a certain extent, connected to the fact that meteorological phenomena watched for being studied can't be isolated from other natural phenomena, and they require the use of some statistical ways that permit the elimination of some wrong measurements.

In the lines that follow, we had in mind to watch the way the temperature changes, in a longer period of time. The temperature has been recorded at the three meteo-stations of Bucharest.

The Material used and Our Way of Working.

We took into account the temperatures recorded within the month of June at 11 o'clock T.U., within then years of study (1960—1969); at the three meteo-stations of Bucharest, that is: Afumați, Băneasa and Filaret. We choose this month in such a way as the influience of the placing of the three stations to be minimal.

The three sets of measurements, programmed on a I.B.M. computer, were divided into ten equidistant classes of temperature each, and then we calculated the absolute frequency, the cumulated absolute frequency as well as the statistical sizes. They were down up in Table 1.

Table 1

Stat ion Statistical sizes	Afumați	Băneasa	Filaret
arithmetical medium, x	24.8018	24.8898	25.4630
geometrical medium, x_g	24.3700	24.4418	25.0283
medium square error, σ	4.3316	4.4084	4.4065
variation coefficient, V	0.1746	0.1771	0.1730
centred moment of order 2. M_2	18.7629	19.4344	19.4173
centred moment of order 3, M_3	−52.6566	−55.1265	−53.0911
centred moment of order 4, M_4	1233.4155	1358.8408	1364.8156
indicator of asimetry, g_s	− 0.6478	− 0.6434	− 0.6204
excess, E	0.5035	0.5977	0.6198
medum square error for indicator of asimerty, σ_{gs}	0.1402	0.1402	0.1402
medium square error for excesse, σ_E	0.2777	0.2777	0.2777

---

* National Center of Physics, P.O. BOX. 5211, Măgurele — Bucharest

In figures 1 we represented the hystograms of the absolute frequencies as a function of temoerature for the three stations, on the abscissa the temperature t° being written down, and on the ordinate the absolute frequency N_a being written down. Figure 2 represents the superposed polygon of the cumulated absolute frequencies N_{ac} as a function of the temperature class, the points corresponding to diferent stations being pointed out diversly. In figure 3 we represented the variation of the medium monthly temperature as a function of the year of measurements, as table 2, shows us, pointing out diversly the points corresponding to the three stations. We can't try to draw curves through points, because the figures will become too complicated.

Table 2

Years	Medium monthly temperature		
	Afumaţi	Băneasa	Filaret
1960	24.95°	25.13°	25.31°
1961	23.97	24.26	24.90
1962	25.76	26.13	26.59
1963	26.80	27.22	27.52
1964	25.60	25.93	26.91
1965	22.96	22.51	23.52
1966	23.45	23.57	23.45
1967	26.84	26.88	27.67
1968	22.50	23.01	23.87
1969	24.35	24.49	25.15

The analysis of Results.

Comparing the graphs 1a—1c with the graph of Gauss' function of distribution [8] and taking into account the values of the statistical written down in table 1, it is easily to notice that within all the stations, the temperatures recorded do not observe a rule of normal distribution. For getting it, it would be necessary that the centred moment of order three M_3, to tend towards zero, and the indicator of asimetry g as well as the excess E not exced the value of its own square average error three times [2, 4, 5].

Out of figure 2 we can obtain the displacing to higher temperatures of the corresponding points of the Filaret Station, as it is placed in the outskirts of it, the points are about to coincide. This explains the influence of vegetal factors and points out an easy co-relation between the population increasing within each area and the temperature increasing ; this conclusion underlined in some other works too [1, 3, 6].

In figure 3 the tendency of increasing or decreasing of tenperature can't be sun, as the minima that appear are connected to the Solar activity. The low values of temperature of the years 1965, 1966 are explained by the fact that between 1964 and 1966 we have a calm sun [7].

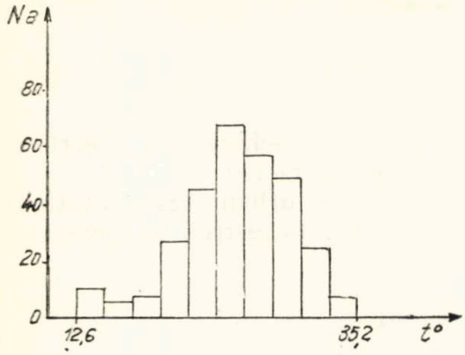


Fig. 1a. Hystogram of the absolute frequence recorded at Afumaţi

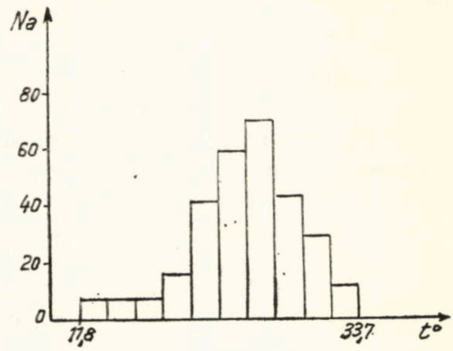


Fig. 1b. Hystogram of the absolute frequence recorded at Băneasa

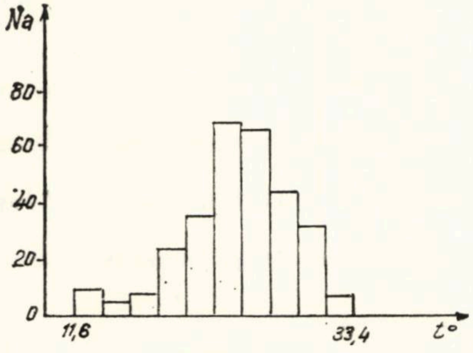
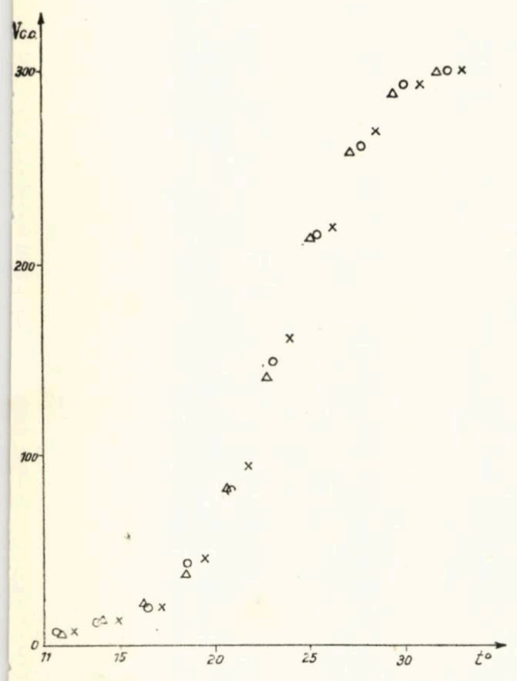


Fig. 1c. Hystogram of the absolute frequence recorded at Filaret



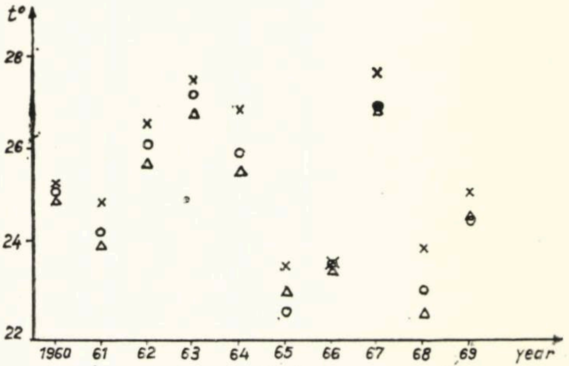


Fig. 3

Fig. 2. Polygon of the cumulated absolute frequence Δ — Afumaţi ; 0 — Băneasa ; x — Filaret.

← *Fig. 3.* Medium monthly temperature. Δ — Afumaţi ; p — Băneasa ; x — Filaret.

Conclusions

The study of the temperature recorded in Bucharest in the three different meteo-stations points out the following facts :

— the temperature increases due to the urban agglomerations

— the influence of the solar activity on the terrestrial temperature.

REFERENCES

1. ENGER I. — Journ. of Geophys. Res. Vol. 64, Nr 7, 779 — 787.
2. ERIKSSON B. *L'analyse et la prevision statistique en meteorologie* (O.M.M.), Paris 1962.
3. GODSKE C. L. Geophysica Norvegica, Vol XXIV, 161 — 210.
4. GRISOLLET H., GUILMET B. et CERY R. *Climatologie*, Paris 1962.
5. MILLER R. *Esquisse des lecons sur des sujets de prevision statistique en meteorologie* (O.M.M.), Paris 1962.
6. MITEHELL I. — *On the Causes of Instrumentally Observed Secular Temperature Trends*, New York, 1972.
7. SPRENGER, K., SCHMINDER R. — Journ. of Atm. and Ter. Phys. Vol 31, Nr 1, 217 — —221.
8. YOUNG D. H. *Statistical Treatment of Experimental Data*, New York, 1962.

Primit la redacţie la 17.I..1976

BUDAPESTI MŰSZAKI EGYETEM 1848 KÖZPONTI KÖNYVTÁRA

Abonamentele în țară se pot contracta la oficiile P.T.T.R., agenții poștali și factorii poștali.

Cititorii din străinătate se pot abona adresîndu-se la ILEXIM Departamentul Export-Import Presă, P.O. Box 136—137, telex : 11226, București, str. 13 Decembrie nr. 3.

Lei 22